

Б. М. КРАСОВИЦКИЙ
Б. М. БОЛОТИН

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ

Под общей редакцией
докт. хим. наук Б. М. КРАСОВИЦКОГО



МОСКВА, ХИМИЯ, 1984

Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. — 2-е изд. перераб. — М.: Химия, 1984. — 336 с., ил.

Во втором издании книги (первое вышло в 1976 г. в Ленинграде) описаны основные классы органических люминофоров, методы их синтеза и спектрально-люминесцентные свойства. Рассматривается связь между строением молекул и люминесценцией. Подробно рассмотрены наиболее важные области применения (красители, отбеливатели, дневные пигменты и краски, сцинтилляционная техника, дефектоскопия, аналитическая химия и др.). Приведены электронные спектры распространенных и типичных органических люминофоров.

По сравнению с первым изданием значительно расширены сведения о люминесцентных донорно-акцепторных композициях, переработан материал о применении люминофоров в лазерной технике, в хемн- и электрохемилюминесцентных композициях, больше внимания уделено люминесцентным красителям для пластмасс и синтетических волокон, заново написана глава о применении люминофоров в биологии и медицине. Список литературы дополнен наиболее важными работами, вышедшими после 1975 года.

Предназначена для инженерно-технических и научных работников, занятых в области синтеза, исследования и применения органических люминофоров. Будет полезна преподавателям, аспирантам и студентам химических специальностей вузов.

336 с., 15 табл., 51 рис., 971 литературная ссылка.

Рецензент: докт. хим. наук проф. К. М. Дюмаев.
Рекомендована Научным Советом по люминесценции АН СССР

K $\frac{1803000000-018}{050(01)-84}$ 18.84

© Издательство «Химия», 1976 г.

© Издательство «Химия», 1984 г., с изменениями

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение. Общие представления о люминесценции и органических люминофорах	6
Спектрально-люминесцентные свойства люминофоров	7
Структурные особенности люминофоров	16
Химическая классификация и торговая номенклатура	23
ЧАСТЬ I. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ	26
Глава 1. Ароматические углеводороды и их замещенные	26
Глава 2. Соединения с арилэтиленовыми и арилацетиленовыми группами	34
1,2-Диарилэтилены	38
Диарилполиены	42
Диарилзамещенные 1,4-дивинилбензола	45
Функциональные замещенные стирьбена и 1,4-дистирилбензола	47
1,2- и 1,3-Дистирилбензолы и триарилзамещенные 1,3,5-тривинилбензола	50
Арилацетилены	53
Глава 3. Соединения с экзоциклической C=N-группой	55
Глава 4. Пятичленные гетероциклические соединения	66
Фуран, тиофен, пиррол и их производные	66
Арилзамещенные оксазола, 1,3,4-оксадиазола и 1,3,4-триадиазола	71
Арилзамещенные 2-пиразолина и пиразола	81
Бензозолы	92
2H-Бензотриазол и его замещенные	97
Глава 5. Шестичленные гетероциклические соединения	101
Гетероциклы с одним атомом азота	102
Гетероциклы с двумя атомами азота	111
Кислородсодержащие гетероциклы	116
Циклы с двумя различными гетероатомами	121
Особенности люминесценции шестиленных гетероциклов с внутримолекулярной водородной связью	123
Глава 6. Карбонилсодержащие соединения	124
α,β-Ненасыщенные кетоны	125
Производные антрона	129
Хиноны	136
Производные ароматических кислот	140
Кумарины и карбостирилы	145
Замещенные оксазолон-5	150
Индигоиды и тиоиндигоиды	152
Глава 7. Производные нафталевой кислоты	154
Производные нафтаlegового ангидрида и нафталимида	154
Производные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола	162
Производные 4-карбокснафтаlegового ангидрида	168
ЧАСТЬ II. ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ	173
Глава 8. Дневные флуоресцентные пигменты и краски	173
Глава 9. Люминесцентные красители для пластмасс и синтетических волокон	182

Глава 10. Оптически отбеливающие вещества	192
Производные стильбена и других соединений с арилэтиленовой группировкой	194
Соединения с бензозольными группировками	199
Производные кумарина и карбостирила	203
Отбеливатели 2-пиразолинового ряда	205
Производные нафталимида	207
Глава 11. Органические сцинтилляторы	208
Кристаллические сцинтилляторы	210
Жидкие сцинтилляторы	212
Пластмассовые сцинтилляторы	218
Глава 12. Лазеры на органических люминофорах	220
Глава 13. Материалы для люминесцентной дефектоскопии	230
Глава 14. Органические люминофоры в хемилюминесцентных и электрохемилюминесцентных композициях	236
Хемилюминесцентные композиции	236
Электрофторные композиции	241
Глава 15. Люминофоры в аналитической химии	243
Флуориметрические определения	245
Титрование с флуоресцентными индикаторами	251
Хемилюминесцентные определения	254
Глава 16. Люминофоры в биологии и в медицине	255
Обнаружение веществ	256
Количественное определение	259
Изучение структуры веществ и их активности	260
Исследование мембран	262
Применение в фармакологии и медицине	263
Глава 17. Некоторые другие области применения органических люминофоров	269
Метка жидких и твердых материалов	269
Люминесцентные термоиндикаторы	271
Дозиметрия ионизирующих излучений	273
Люминофоры в картографической репродукции	274
Приложение I. Количественная флуориметрия	276
Приложение II. Электроионные спектры органических люминофоров	285
Литература	299
Предметный указатель	320

ПРЕДИСЛОВИЕ

Авторы настоящего труда, много лет работающие в области синтеза, исследования и применения органических люминофоров, при подготовке первого издания поставили перед собой задачу создать книгу, знакомящую читателя с методами получения, спектрально-люминесцентными свойствами и различными областями применения органических люминофоров.

После выхода книги в свет прошло восемь лет. За это время органические люминесцентные материалы стали еще шире использоваться в науке и технике. Найдены новые эффективные люминофоры, существенно расширились сведения о связи между химическим строением и люминесценцией органических веществ. По-прежнему интенсивно ведутся поиски новых люминесцентных пигментов и красок, красителей и отбеливателей для полимерных материалов, продолжают исследования по совершенствованию органических сцинтилляторов. Необходимость выявления микродефектов в изделиях машиностроительной промышленности потребовала создания новых высокочувствительных материалов для люминесцентной дефектоскопии. За истекшее время особенно активно велись разработки лазеров с перестраиваемой частотой излучения и в связи с этим поиск необходимых для них активных сред. Расширилось применение органических люминофоров в аналитической химии, в биологии и медицине.

В соответствии с этим в книгу внесены значительные изменения с учетом литературных данных, появившихся после выхода первого издания. Большинство глав подверглось серьезной переработке, написана новая глава о применении органических люминофоров в хеми- и электрохемилюминесцентных композициях, заменившая небольшие разделы последней главы первого издания. В числе других областей применения органических люминофоров описано их использование в картографической репродукции.

Б. М. Красовицким написаны главы 2, 6—14, Б. М. Болотиным — 1, 3 и 5. Вводный раздел книги и главы 4 и 17 написаны авторами совместно. Глава 15 и приложение I, подготовленные для первого издания по просьбе авторов ныне покойным Д. П. Щербовым, не претерпели существенных изменений. Глава 16, посвященная применению люминофоров в биологии и медицине, написана заново В. Е. Барским и Г. Е. Добрецовым. В подготовке приложения II приняла участие Ю. М. Винецкая.

Все замечания и пожелания читателей будут приняты авторами с благодарностью.

Авторы

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРАХ

В настоящее время известно очень много органических соединений, светящихся (люминесцирующих) под действием активирующего излучения. В зависимости от вида возбуждающей энергии различают: *фотолюминесценцию*, при которой источником возбуждения служат УФ-лучи и лучи коротковолновой части видимой области спектра, *радиолюминесценцию* (сцинтилляцию), возбуждаемую радиоактивным излучением, *катодной* и *рентгенолюминесценцию* (источники возбуждения — катодные и рентгеновские лучи), *хемилюминесценцию* и *электрохемилюминесценцию*, возникающие при некоторых химических и электрохимических реакциях, *триболюминесценцию* (свечение при трении) и др.

Вещества, способные люминесцировать под действием различного рода возбуждений, называют *люминофорами*. Известно два типа люминофоров — органические (*органоллюминофоры*, торговое название *люминоры*) и неорганические (*кристаллофосфоры*, торговое название *светосоставы*). Люминесценция кристаллофосфоров определяется особенностями строения их кристаллической решетки. Разрушение кристаллов ведет к изменению или исчезновению люминесценции. У органоллюминофоров за люминесценцию ответственна структура индивидуальной молекулы, поэтому перевод вещества из твердокристаллического состояния в расплав или пар либо растворение его не приводят во многих случаях к исчезновению люминесценции.

Очень часто один и тот же органический люминофор может возбуждаться различными видами энергии. Так, фотоллюминофоры иногда активируются под действием ионизирующего излучения и потому находят применение в качестве сцинтилляторов.

В настоящей книге основное внимание уделено наиболее важным в практическом отношении и широко распространенным фотоллюминофорам. Прочие виды люминофоров рассматриваются лишь в том случае, когда они одновременно являются и фотоллюминофорами.

К настоящему времени синтезировано очень много органических люминофоров. Тем не менее непрерывно ведется поиск новых соединений. Это связано с тем, что для решения различных практических задач с помощью люминофоров нужны вещества, обладающие не только высоким коэффициентом преобразования энергии возбуждения в видимый свет, но и комплексом других свойств (термо- и светостойкостью, определенным цветом люминесценции, растворимостью в требуемых растворителях, химической активностью или, наоборот, инертностью).

Вопросам теории люминесценции органических соединений, исследованию ее механизма, подробному рассмотрению электронных спектров люминесцентных веществ и различных факторов, влияющих на люминесценцию, посвящено большое число монографий и обзоров [1—10].

Кратко остановимся на основных понятиях, необходимых для рассмотрения материала данной книги.

Важнейшие характеристики люминесцентных веществ. Характеристиками люминесцентных веществ, определяющими возможность использования их в качестве органических люминофоров, являются электронные спектры, квантовый выход и в ряде случаев продолжительность свечения.

Электронные спектры люминесцентных веществ обусловлены энергетическими переходами между невозбужденным (основным) и возбужденными состояниями молекулы. Переход из основного состояния в возбужденное характеризуется спектром поглощения, а из возбужденного в основное — спектром испускания (люминесценции).

Спектры поглощения большинства органических соединений в видимой и ближней ультрафиолетовой области представляют собой размытые, бесструктурные полосы с одним или несколькими максимумами в зависимости от числа обуславливающих их электронных переходов. Они характеризуют энергию перехода из основного состояния на возбужденные уровни.

Помимо главных уровней энергетическое состояние молекулы определяется также набором подуровней, связанных с колебательными и вращательными движениями молекулы или ее частей. Поэтому в спектре могут появляться не только основной максимум, но и дополнительные (так называемая колебательная структура). Спектр поглощения позволяет судить об энергиях перехода из основного состояния на различные уровни и подуровни возбужденного состояния. Спектр люминесценции, наоборот, характеризует энергии перехода с самого нижнего уровня возбужденного состояния на различные подуровни основного состояния.

Часто в литературе, посвященной спектрально-люминесцентным свойствам органических соединений, можно встретить термин «O—O-полоса». Он характеризует энергии переходов между главными (самыми низкими) уровнями соответствующих электронных состояний.

Частота излучения всегда меньше или равна частоте поглощенного света (закон Стокса), поэтому спектр люминесценции обычно расположен в более длинноволновой области, чем спектр поглощения. При комнатной температуре спектр люминесценции представляет собой широкую (~100 нм) бесструктурную или малоструктурную полосу, зеркально симмет-

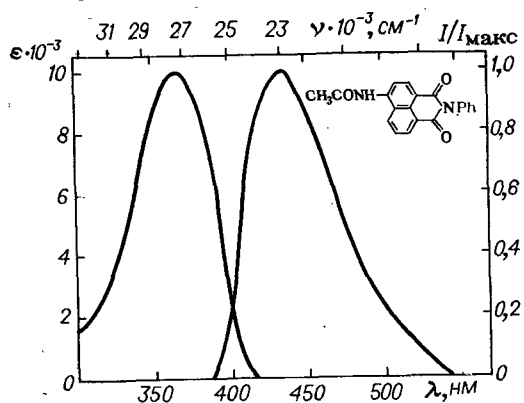


Рис. 1. Зеркальная симметрия полос поглощения и люминесценции.

ричную ответственную за люминесценцию длинноволновой полосе поглощения, с которой она перекрывается в своей коротковолновой части (рис. 1).

Правило зеркальной симметрии полос поглощения и люми-

несценции сформулировано Левшиным в 1931 г. Отклонения от него связаны с различными внутри- и межмолекулярными процессами. К их числу относится, например, изменение структуры молекул в возбужденном состоянии.

Спектры люминесценции замороженных растворов многих веществ (полифенилов, полиаценов, некоторых гетероциклических соединений) более структурны (квазилинейчатые); их вид отражает колебательную структуру электронных переходов.

Длинноволновой сдвиг максимума люминесценции относительно максимума поглощения (стоксов сдвиг) обычно колеблется в пределах 50—70 нм и характеризует безызлучательные потери в акте люминесценции. Разница в энергиях между тем уровнем, на который молекула переходит при поглощении кванта света, и уровнем, с которого происходит испускание, является одним из слагаемых стоксова сдвига. Другим слагаемым служит разница между энергиями уровня основного состояния, в котором молекула находилась до поглощения кванта света, и уровня основного состояния, на который молекула перешла после испускания света (нестабильная форма основного состояния).

Известны случаи, когда, поглотив квант света, молекула претерпевает в возбужденном состоянии структурные изменения (изменяются углы и межатомные расстояния), соответствующие новому распределению электронной плотности, и оказывается на другом, более низком возбужденном уровне. После излучения света она изменяется в обратном направлении. Такие случаи наблюдаются, например, когда в возбужденном состоянии молекула принимает более плоскую конфигурацию или благодаря перемещению протона происходит упрочнение внутримолекулярной водородной связи (ВС). Тогда значение стоксова сдвига возрастает до 150—200 нм.

Яркость свечения люминофора зависит от ряда факторов, в том числе от мощности источника возбуждения и интенсивности поглощения. Чем больше квантов света поглощается мо-

лекулами люминофора, тем больше квантов и излучается.

Очень важным фактором, определяющим интенсивность люминесценции, является *квантовый выход* — своего рода коэффициент полезного действия люминофора. Он представляет собой отношение числа излученных квантов к числу поглощенных. Абсолютный квантовый выход не зависит от мощности источника возбуждения и, как и интенсивность поглощения, определяется строением молекулы. Если отсутствует безызлучательная деградация энергии, число излученных квантов может быть равно числу поглощенных. Наличие безызлучательных процессов, конкурирующих с радиационными, уменьшает квантовый выход.

Вавилов показал, что у многих веществ квантовый выход в широком диапазоне длин волн возбуждающего света остается постоянным (закон Вавилова).

Абсолютный квантовый выход η является интегральной величиной интенсивности люминесценции по всему спектру и измеряется в долях единицы или процентах. Для его измерения предложены различные методы, основанные главным образом на сравнении исследуемых растворов с эталонами, для которых квантовый выход известен.

Часто для характеристики интенсивности свечения пользуются величиной, называемой *относительным квантовым выходом* $B_{отн}$. Он представляет собой отношение интенсивностей максимумов люминесценции исследуемого и эталонного образцов. (Концентрации сопоставляемых растворов подбираются таким образом, чтобы в области возбуждения они имели одинаковую оптическую плотность.)

Абсолютные квантовые выходы для различных соединений могут резко отличаться друг от друга и иногда достигают больших значений. Так, квантовый выход для уранина (натриевая соль флуоресцеина) равен 0,8. Известны люминофоры, у которых квантовый выход очень близок к единице.

Важной характеристикой люминофора является излучательное время возбужденного состояния (время послесвечения) τ , т. е. то время, в течение которого после прекращения возбуждения продолжается испускание света. В зависимости от его значения различают флуоресценцию (10^{-9} — 10^{-7} с) и фосфоресценцию (10^{-4} — 10^{-2} с). Причины появления каждого из этих видов люминесценции рассмотрены ниже.

Наконец, при практическом использовании люминесцентных веществ большое значение имеют специфические свойства. Так, при использовании люминофоров в капиллярной дефектоскопии необходимо свечение люминофора в тонких слоях жидкости; при использовании в качестве люминесцентных красителей для пластмасс или в качестве оптических отбеливателей первостепенное значение приобретает устойчивость к свету; в сцинтилляционной технике люминофоры должны иметь возможно меньшее время послесвечения, и т. д.

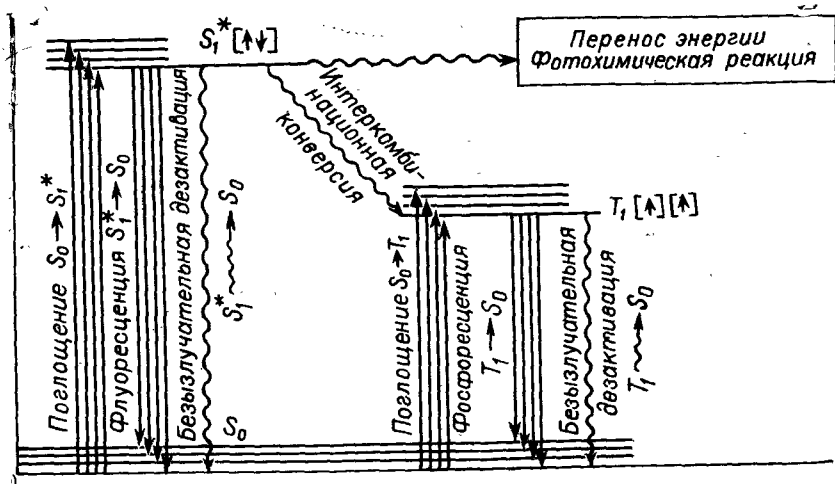


Рис. 2. Схема электронно-колебательных уровней многоатомной молекулы и пути радиационных (прямые стрелки) и безызлучательных (волнистые стрелки) переходов.

Возбужденные состояния молекул. В основном (невозбужденном) состоянии у большинства молекул электроны, находящиеся на одной орбитали, имеют антипараллельные спины. Результирующий спин электронов S равен нулю, а мультиплетность, характеризующаяся выражением $|2S|+1$ и определяющая кратность уровня, в этом случае будет равна 1. Такое энергетическое состояние называется *синглетным* (S). Если при переходе в возбужденное состояние значение спина одного из электронов меняется на обратное, общий спин будет равен единице, а мультиплетность трем. Такое возбужденное состояние называется *триплетным* (T). Если же поглощение кванта света не сопровождается изменением мультиплетности, соответствующим возбужденным состоянием оказывается синглетное состояние S^* .

Синглет-синглетные ($S_0 \rightarrow S^*$, нулевой индекс — основное состояние) переходы при поглощении кванта света могут быть обусловлены переходом на разрыхляющую π^* -орбиталь валентных π -электронов молекулы ($S_0 \rightarrow S_{\pi\pi^*}$ -переход) или переходом на ту же орбиталь n -электронов гетероатома, когда таковой имеется ($S_0 \rightarrow S_{n\pi^*}$ -переход). Переход $S_0 \rightarrow S_{n\pi^*}$ -типа может иметь место при наличии в молекуле группировок $>C=O$, $-N=N-$, $>C=N-$, $-NO_2$ и др.

Энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов существенно зависит от размера π -системы. С увеличением цепи сопряженных связей, например, при аннелировании бензольных колец у ароматических углеводов или гетероциклов, она уменьшается (спектры

смещаются в длинноволновую область). Энергия $n \rightarrow \pi^*$ -переходов с ростом π -системы не только не уменьшается, но может возрастать. Весьма убедительно это показано в работе [11], где проведены расчеты полуэмпирическим методом МО ЛКАО с самосогласованным полем и учетом конфигурационного взаимодействия для различных молекул, содержащих $>C=O$, $>C=S$, $-NO_2$ или $>NH$ -группы.

Из синглетного возбужденного состояния S^* молекула либо переходит в основное S_0 , излучив квант света, либо, претерпев интеркомбинационную конверсию (переход между состояниями с разной мультиплетностью), может перейти на триплетный уровень T_1 (рис. 2). Ввиду того что длительность жизни возбужденной молекулы в триплетном состоянии значительно больше, чем в синглетном (табл. 1), вероятность безызлучательной деградации энергии из триплетного состояния значительно выше.

Известно, что вероятность интеркомбинационной конверсии между электронными состояниями разного типа (т. е. $S_{\pi\pi^*} \xrightarrow{h\nu} T_{\pi\pi^*}$ или $S_{\pi\pi^*} \xrightarrow{h\nu} T_{n\pi^*}$) на два или три порядка выше вероятности того же процесса между электронными состояниями одного типа ($S_{\pi\pi^*} \xrightarrow{h\nu} T_{\pi\pi^*}$ или $S_{n\pi^*} \xrightarrow{h\nu} T_{n\pi^*}$).

Нурмухаметов, Шигорин и Плотников [7, с. 31; 12] предложили классификацию молекул органических веществ по относительному расположению уровней энергии возбужденных состояний. Согласно этой классификации (рис. 3), возможны следующие пять основных типов молекул, различающихся спектрально-люминесцентными характеристиками (электронные

Таблица 1. Основные характеристики фотофизических процессов

Фотофизический процесс	Обозначение	τ , с
Поглощение	$S_0 \rightarrow S^*$	10^{-15}
Флуоресценция (синглет-синглетное испускание света)	$S^* \rightarrow S_0$	$10^{-9} - 10^{-7}$
Фосфоресценция (триплет-синглетное испускание света)	$T^* \rightarrow S_0$	$10^{-4} - 10^2$
Интеркомбинационная конверсия (безызлучательный переход из возбужденного синглетного в возбужденное триплетное состояние с той же энергией)	$S_{\pi\pi^*} \xrightarrow{h\nu} T_{\pi\pi^*}$, $S_{\pi\pi^*} \xrightarrow{h\nu} T_{n\pi^*}$, $S_{n\pi^*} \xrightarrow{h\nu} T_{\pi\pi^*}$, $S_{n\pi^*} \xrightarrow{h\nu} T_{n\pi^*}$	10^{-11}
Внутренняя конверсия (безызлучательный переход на более низкий уровень той же мультиплетности и с той же энергией)	$S_2 \xrightarrow{h\nu} S_1 \xrightarrow{h\nu} S_0$	$10^{-2} - 10$
Колебательно-вращательная релаксация с возбужденного колебательного подуровня обычно на нулевой колебательный уровень того же состояния	$(S_1)_{v_i} \xrightarrow{h\nu} (S_1)_{v_0}$	$10^{-13} - 10^{-12}$

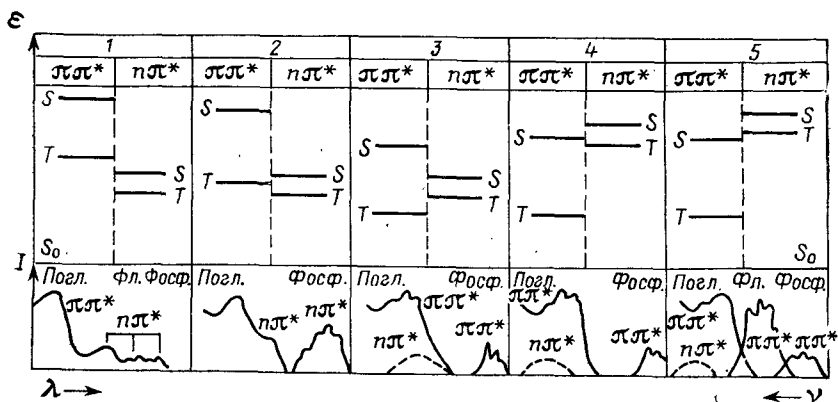


Рис. 3. Относительное расположение синглетных и триплетных $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -уровней у разных типов молекул и вид спектров поглощения (Погл.) и испускания (флуоресценция — Фл., фосфоресценция — Фосф.), соответствующий каждому (1—5) типу [7, с. 33].

состояния приведены в порядке возрастания энергий):

1. $S_0, T_{n\pi^*}, S_{n\pi^*}, T_{\pi\pi^*}, S_{\pi\pi^*}$
2. $S_0, T_{n\pi^*}, T_{\pi\pi^*}, S_{n\pi^*}, S_{\pi\pi^*}$
3. $S_0, T_{\pi\pi^*}, T_{n\pi^*}, S_{n\pi^*}, S_{\pi\pi^*}$
4. $S_0, T_{\pi\pi^*}, T_{\pi\pi^*}, S_{\pi\pi^*}, S_{n\pi^*}$
5. $S_0, T_{\pi\pi^*}, S_{\pi\pi^*}, T_{n\pi^*}, S_{n\pi^*}$

Большинство применяемых люминофоров относится к типу 5. У них состояния S^*_1 и T одного типа $\pi\pi^*$. Энергии $T_{n\pi^*}$ и $S_{n\pi^*}$ -состояний выше энергии $S_{\pi\pi^*}$ -состояния, вследствие чего вероятность интеркомбинационной конверсии мала. Эти соединения обладают флуоресценцией, а в замороженных растворах, кроме того, и длительной фосфоресценцией.

Приведенная классификация молекул позволяет подвести теоретическую базу под ранее найденные эмпирические закономерности, используемые при направленном поиске органических люминофоров.

Влияние растворителя. Межмолекулярное взаимодействие между растворителем и растворенным веществом часто оказывает существенное влияние на спектрально-люминесцентные свойства люминофоров, приводит к сдвигу полос в электронных спектрах, к изменению квантовых выходов фотолюминесценции.

Эти эффекты могут вызываться как обычным, так и специфическим влиянием растворителя на растворенное вещество.

В первом случае большое значение имеют дипольные моменты и диэлектрические проницаемости растворителей, размеры растворенных молекул, разница между дипольными моментами в основном и возбужденном состоянии. Во втором случае существенно донорно-акцепторное взаимодействие, ас-

социация молекул растворителя и люминофора, образование между ними водородных связей.

Под влиянием полярного растворителя $\pi\pi^*$ -полосы в спектре поглощения претерпевают bathochromic сдвиг, а n, π^* -полосы — гипсохромный. Результатом этих противоположных эффектов часто является инверсия положений близлежащих $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней энергии, вследствие которой нижшим оказывается $\pi\pi^*$ -уровень, и вещество, не люминесцирующее в неполярном растворителе, начинает люминесцировать в полярном. Такие случаи особенно часты в гидроксилсодержащих растворителях, где возможно образование межмолекулярных водородных связей (МВС), приводящее к усилению или возникновению флуоресценции (см., например, гл. 5 и 6).

Следствием неодинакового смещения полос поглощения и люминесценции под действием растворителя является различная величина Stokes сдвига в разных растворителях.

Очень часто квантовый выход флуоресценции в твердых растворах оказывается выше, чем в жидких. Это связано с тем, что с повышением вязкости раствора уменьшается вероятность безызлучательной дезактивации энергии возбуждения через внутреннюю конверсию. Упомянутый эффект играет большую роль при люминесцентном крашении и отбеливании полимерных материалов и используется при получении дневных флуоресцентных пигментов, многие из которых представляют собой твердые растворы люминофоров в полимерах полярного характера и интенсивно флуоресцируют при возбуждении УФ-лучами и лучами коротковолновой части видимой области спектра.

Особо следует сказать об анизотропных (жидкокристаллических) растворителях. Молекулы растворенного люминофора, «закатые» между упорядоченными молекулами растворителя, тоже приобретают анизотропию спектральных свойств. Возбуждая такой образец светом, поляризованным параллельно или перпендикулярно длинной оси молекулы, можно выяснить, в каком направлении поляризован тот или иной электронный переход в системе сопряженных связей, что было сделано в работе [13] при исследовании спектрально-люминесцентных свойств перилена и 4-диметиламино-4'-нитростильбена. Можно, наоборот, использовать люминофоры в качестве зондов для изучения степеней упорядоченности жидкого кристалла [14]. Помимо указанных особенностей для анизотропных растворителей характерны более высокая вязкость и большие значения диэлектрической проницаемости.

Пути дезактивации возбужденного состояния. Сенсибилизация и тушение флуоресценции. Как указывалось выше, поглотив квант света, молекула переходит в возбужденное синглетное состояние. Обычно время поглощения составляет $\sim 10^{-15}$ с. Возможно несколько путей дезактивации энергии возбуждения. Один из них — радиационная дезактивация (флуоресценция),

присущая всем органическим люминофорам. Ее длительность хотя и невелика, но значительно больше времени поглощения.

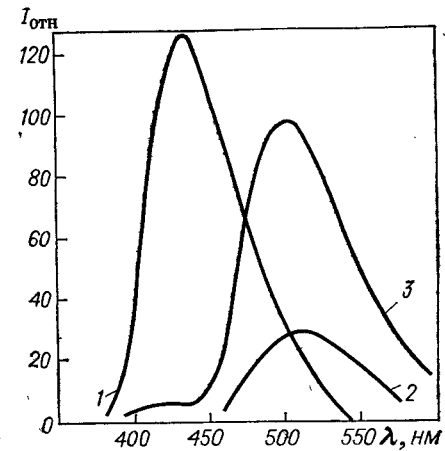
Если возможны какие-либо безызлучательные процессы дезактивации, сопоставимые по скорости со скоростью радиационного процесса, вероятность флуоресценции уменьшается (падает квантовый выход). Безызлучательная дезактивация электронной энергии возбуждения может осуществляться за счет *внутренней* или *интеркомбинационной конверсии*. При *внутренней конверсии* дезактивация происходит между уровнями одинаковой мультиплетности, например $S_1 \xrightarrow{w} S_0$. *Интеркомбинационная конверсия* обусловлена переходом молекулы с синглетного состояния одного типа (например, $S_{n\pi^*}$) на триплетный уровень другого типа ($T_{\pi\pi^*}$). Время жизни возбужденного состояния на триплетном уровне больше, чем на синглетном; из этого состояния также возможны радиационные (*фосфоресценция*) и безызлучательные переходы. Ввиду того что время жизни триплетного состояния достаточно велико, велика вероятность перехода энергии возбуждения в кинетическую энергию молекулы. Именно поэтому фосфоресценция проявляется главным образом в замороженных или твердых растворах, где вероятность колебательных и вращательных движений молекулы снижена.

Интеркомбинационная конверсия, протекающая через триплетное состояние, является одним из основных процессов безызлучательной деградации низшего S^* состояния. Этот механизм лежит и в основе температурного тушения.

Рассмотренные выше процессы представляют собой внутримолекулярный перенос энергии. Возможны также и межмолекулярный перенос, когда энергия, поглощенная одной молекулой (донором), передается другой молекуле (акцептору). На явлении переноса энергии возбуждения от донора к акцептору, усиливающим (сенсibiliзирующим) свечение акцептора, основано применение смесевых композиций люминофоров в дневных флуоресцентных пигментах и красках, люминесцентных красителях для полимерных материалов, в жидких и пластмассовых сцинтилляторах, оптических квантовых генераторах. Эти композиции, которые иногда называют каскадными, включают люминофоры-доноры, флуоресцирующие в коротковолновой части видимой области спектра, и люминофоры-акцепторы, имеющие более длинноволновую флуоресценцию. При подборе компонентов смеси спектр поглощения акцептора должен перекрываться со спектром флуоресценции донора. При оптимальном переносе энергии от донора к акцептору в жидких и твердых растворах (в твердых растворах перенос более эффективен) в спектре испускания бинарной смеси видна только полоса излучения акцептора (рис. 4). Чем менее эффективен перенос, тем в большей степени проявляется полоса донора.

Исследованию механизма переноса энергии в каскадных композициях посвящено много работ. Миграция энергии в по-

Рис. 4. Спектры флуоресценции 1,3,5-трифенил-2-пиразолина (донор, 1), 3-метоксибензаитрона (акцептор, 2) и их бинарной эквимольной смеси (3) в полиметилметакрилатных пленках.



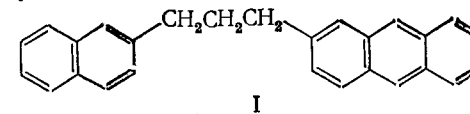
добных смесях может осуществляться различным образом. Различают индуктивно-резонансный и обменно-резонансный механизмы. Роль их в процессе переноса энергии обсуждается в обзоре [8] и монографии [6]. Индуктивно-резонансный перенос может происходить на расстояниях, значительно превышающих размеры молекул, т. е. не требуется перекрывания электронных орбиталей донора и акцептора. Эффективность переноса энергии зависит от степени перекрывания спектров излучения донора и поглощения акцептора.

Обменно-резонансный механизм переноса энергии наблюдается только при перекрывании электронных орбиталей молекул донора и акцептора. Эффективность переноса убывает с ростом расстояния между этими молекулами значительно быстрее, чем в случае индуктивно-резонансного взаимодействия.

Перенос энергии в бинарных люминесцентных системах имеет большое практическое значение. Кроме повышения яркости свечения он дает возможность использовать в окрашенных композициях более дешевый и доступный люминофор-донор, частично заменив им менее доступный люминофор-акцептор, получая при этом тот же эффект, что и от применения только одного акцептора, но взятого в больших количествах.

Применяя в жидких и пластмассовых сцинтилляторах небольшие количества люминофора-акцептора, смещают люминесценцию сцинтиллятора в область максимальной чувствительности фотоэлектронных умножителей. Эффект переноса энергии используется и в смешанных сцинтилляционных монокристаллах.

Практический интерес представляют также соединения, в которых донор и акцептор находятся в одной молекуле, но отделены друг от друга мостиковой группировкой, прерывающей сопряжение. Одним из наиболее простых примеров таких систем может служить молекула типа I:



Донором энергии является нафталиновый фрагмент, акцептором — антраценовый. Вследствие эффективного переноса

энергии в спектре испускания такой молекулы наблюдается только интенсивная полоса антраценового фрагмента.

Помимо процессов сенсibilизации важное значение имеют процессы тушения флуоресценции люминофоров и их смесей в растворах. Тушение флуоресценции может осуществляться по тем же механизмам, которые имеют место при сенсibilизации, но акцептором энергии в этом случае является нефлуоресцентный компонент (*тушитель*).

Очень часто интенсивность флуоресценции резко убывает с ростом концентрации люминофора. Этот эффект можно наблюдать в растворах родамина, флуоресцеина, ряда полиядерных ароматических углеводородов. В основе *концентрационного тушения* лежит образование нефлуоресцентных димеров, выступающих в роли тушителей (деактиваторов энергии возбуждения мономерных молекул). Концентрационное тушение может быть также результатом образования нефлуоресцентных эксимеров, возникающих при столкновении возбужденной и невозбужденной мономерных молекул. Эксимеры устойчивы только в возбужденном состоянии.

В качестве тушителей флуоресценции могут выступать также примеси посторонних веществ, например нефлуоресцентных красителей, вводимых в дневные флуоресцентные пигменты наряду с люминофорами.

Безызлучательную дезактивацию энергии электронного возбуждения в растворах многих люминофоров вызывает и присутствие в них молекулярного кислорода. Флуоресценция различных соединений тушится кислородом в неодинаковой степени и восстанавливается после его удаления [9, с. 35; 5, с. 295].

Вероятность тушения флуоресценции следует учитывать при использовании органических люминофоров и их смесей друг с другом или с нефлуоресцентными веществами.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНОФОРОВ

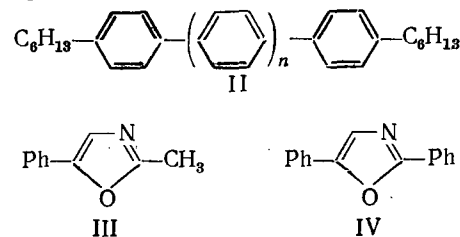
В предыдущем параграфе была отмечена зависимость люминесцентных свойств органических соединений от относительного расположения синглетных и триплетных $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -уровней. В свою очередь, характер электронных переходов определяется структурными особенностями молекул.

В настоящее время еще недостаточно систематизированных данных, позволяющих с уверенностью формулировать общие закономерности, связывающие строение молекул с наличием флуоресцентных свойств. Накопление таких данных имеет большое практическое значение, поскольку дает возможность осуществлять направленный синтез люминофоров и позволяет избавиться от чисто эмпирического подхода к их поиску.

Обсуждая вопрос о зависимости между строением и люминесценцией, обратим внимание в первую очередь на структур-

ные фрагменты молекул, способствующие появлению люминесценции (флуорофоры), повышению ее интенсивности, и параллельно рассмотрим на простых примерах влияние этих группировок на цвет свечения [15].

К факторам, благоприятствующим появлению люминесценции и смещению ее в длинноволновую область спектра, следует, прежде всего, отнести развитую систему сопряженных связей. Уже в ряду простейших ароматических углеводородов по мере увеличения числа бензольных ядер и снижения при этом энергии $\pi\pi^*$ -уровней наблюдается повышение интенсивности свечения и одновременно — батофлорный сдвиг*. Так, в ряду ди-(*n*-гексил)полифениленов (II) при переходе от замещенных терфенила (*n*=1) к замещенным кватерфенила (*n*=2) квантовый выход возрастает с 0,6 до 0,87 [16]:



Эту же зависимость можно проследить и на других сопряженных системах. Например, 2-метил-5-фенилоксазол (III) обладает лишь слабой люминесценцией, а 2,5-дифенилоксазол (IV), содержащий более длинную цепь сопряженных двойных связей, обнаруживает интенсивное свечение и в кристаллическом состоянии, и в растворах.

Ниже приведены флуоресцентные характеристики растворов диарилзамещенных оксазола в толуоле:

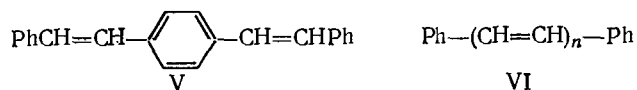
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	η
2,5-Дифенилоксазол	365	0,50
2-(4-Бифенилил)-5-фенилоксазол	390	0,60
2,5-Ди-(4-бифенилил)оксазол	410	0,70

Как видно, появление дополнительного ароматического ядра на конце цепи сопряженных связей приводит к значительному смещению максимумов люминесценции в длинноволновую область спектра. С удлинением цепи сопряжения повышается интенсивность свечения.

Следует заметить, что квантовый выход с ростом цепи сопряжения увеличивается не всегда. По мере усложнения структуры молекул, особенно у соединений цепочечного строения,

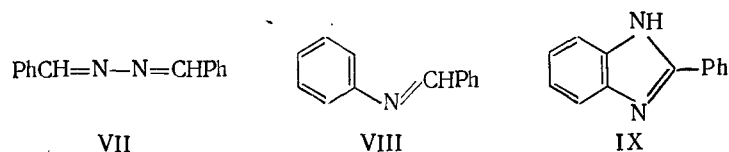
* Батофлорный сдвиг (смещение) — длинноволновое смещение спектра флуоресценции.

растут безызлучательные потери энергии, связанные с внутримолекулярными вращениями и колебаниями, что оказывает отрицательное влияние на интенсивность свечения. Поэтому при некоторой длине цепи, неодинаковой в разных рядах соединений, квантовый выход перестает увеличиваться и может даже уменьшаться, часто при наблюдающемся длинноволновом смещении спектров поглощения и флуоресценции. Так, с увеличением π -системы у 1,4-дистирилбензола (V) относительно 1,4-дифенилбутадиена-1,3 (VI; $n=2$) квантовый выход растет, а в ряду α,ω -дифенилполиенов при переходе от дифенилбутадиена к дифенилгекса триену (VI; $n=3$) — уменьшается. При этом в обоих случаях имеют место батохромный и батофлорный эффекты (см. гл. 2):



Таким образом, интенсивность люминесценции зависит не только от длины цепи сопряжения, но и от того, какие структурные элементы в нее включены.

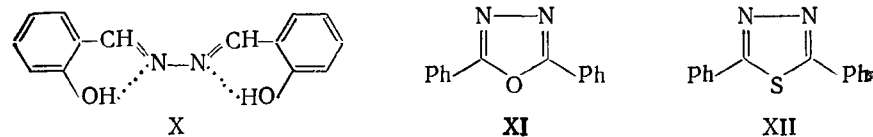
Иногда протяженной цепи сопряженных связей недостаточно для появления люминесценции. Например, азотсодержащий аналог интенсивно флуоресцирующего дифенилбутадиена — дибензальзин (VII) не обнаруживает флуоресцентных свойств ни в кристаллах, ни в растворах, ни при комнатной температуре, ни в замороженном состоянии.



Не светятся и соединения с более длинными цепями сопряженных связей, содержащие азотсодержащие группировки: N,N' -дибензаль-*n*-фенилендиамин и N,N' -дибензальбензидин. Для появления люминесценции необходимо наряду с протяженными цепями сопряженных связей наличие других структурных факторов, прежде всего, достаточно жесткой структуры, уменьшающей безызлучательные потери поглощенной энергии и увеличивающей вероятность радиационных переходов. Такая жесткая структура может быть получена в результате образования новых циклов и/или внутримолекулярных водородных связей. В самом деле, в противоположность несветящемуся N -бензальанилину (VIII) 2-фенилбензимидазол (IX) проявляет флуоресцентные свойства.

Люминесценцией в кристаллах и в замороженных растворах обладает и N,N' -дисалицилальзин (X), отличающийся от

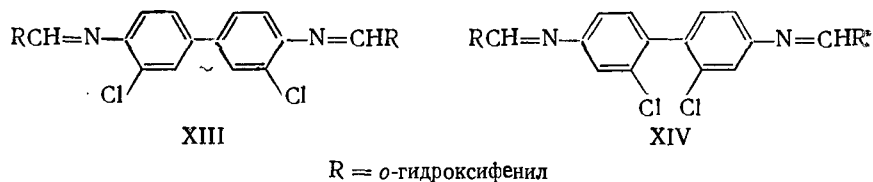
дибензальзина (VII) наличием внутримолекулярной водородной связи:



При комнатной температуре в кристаллах и в растворах светится 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол (XI), у которого азинная группировка замкнута кислородным мостиком в гетероцикл.

Строение гетероцикла, включенного в сопряженную систему, природа входящих в него гетероатомов и их число также влияют на люминесцентные свойства. Так, соединение (IV) флуоресцирует в более длинноволновой области, и интенсивнее, чем XI, а 2,5-дифенил-1,3,4-тиадиазол (XII) обнаруживает лишь слабое свечение.

Помимо протяженности цепи сопряжения на интенсивность и цвет свечения влияет пространственное строение молекул, от которого зависит эффективность смещения π -электронов. Смещение возможно, когда сопряженные структурные фрагменты лежат в одной плоскости. Указанное положение можно проиллюстрировать на люминесцентных свойствах 3,3'- и 2,2'-дихлорзамещенных N,N' -дисалицилальбензидина (XIII, XIV):

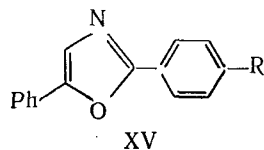


Атомы хлора в 2,2'-положениях делают молекулу неплоской, затрудняя сопряжение между ее «половинками». Следствием этого является гипсофлорный сдвиг* и резкое снижение интенсивности флуоресценции.

Большое влияние на цвет и яркость свечения оказывают заместители в ароматических и гетероциклических фрагментах. Как известно, электронодонорные и электроноакцепторные заместители, включенные в цепь сопряжения, создают некоторое постоянное смещение π -электронов, не зависящее от действия света. Вследствие этого уменьшается разность уровней энергии между основным и возбужденным состоянием и соответственно происходит сдвиг поглощения и флуоресценции в сторону длинных волн. Еще больший эффект достигается при согласованном действии электронодонорного и электроноакцепторного заместителей. Сдвиг флуоресценции в длинноволновую

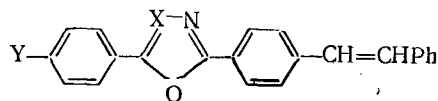
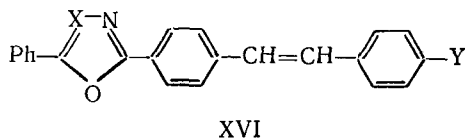
* Гипсофлорный сдвиг — коротковолновое смещение спектра флуоресценции.

область часто (но не всегда) сопровождается увеличением квантового выхода. Примером такого влияния заместителей могут служить замещенные 2,5-дифенилоксазола (XV, $R=N(CH_3)_2$, SO_2CHF_2), содержащие сильноэлектронодонорный или сильно электроноакцепторный заместители:



При введении диметиламиногруппы максимум флуоресценции толуольного раствора смещается батифлорно на 35 нм, а квантовый выход возрастает от 0,5 до 0,6 [17]. Дифторметилсульфонильная группа смещает максимум флуоресценции в длинноволновую область на 40 нм и повышает квантовый выход до 0,8 [18].

В молекулах менее симметрично построенных соединений с неравномерным распределением электронной плотности влияние заместителей на цвет и интенсивность свечения в большой мере зависит от их положения. В качестве примера могут быть рассмотрены изомерные соединения несимметричного строения (XVI, XVII) с одним и тем же электронодонорным заместителем [19]:



$X = CH, N$

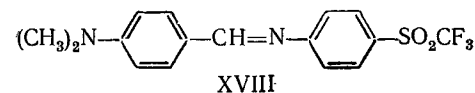
$Y = N(CH_3)_2, OCH_3$

Квантовомеханические расчеты показывают, что длинноволновая полоса в спектрах поглощения незамещенных соединений является полосой переноса заряда с фенилазольного на стильбеновый фрагмент молекулы. Введение в стирильный радикал электронодонорных заместителей противодействует такому электронному смещению, и при наличии диметиламиногруппы длинноволновую полосу уже нельзя рассматривать как результат переноса заряда через всю систему, так как появляется противоположно направленное электронное смещение с замещенного фенильного радикала на второе ароматическое ядро остатка стильбена. Следствием наложения двух проти-

воположных электронных смещений является резкое уменьшение интенсивности свечения, тем большее, чем сильнее электронодонорное влияние заместителя.

Наоборот, при введении электронодонорного заместителя в фенилазольный фрагмент квантовый выход не только не уменьшается, но у некоторых соединений растет. В этом случае усиливается поляризация молекул в первом возбужденном состоянии, они приобретают более жесткую структуру и уменьшается вероятность безызлучательной деградации энергии электронного возбуждения.

Примером согласованного влияния заместителей может служить соединение XVIII, на концах цепи сопряжения которого находятся сильные электронодонорный и электроноакцепторный заместители:

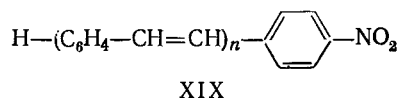


Соединение XVIII достаточно интенсивно светится в растворах при комнатной температуре в отличие от соединений, содержащих только один из этих заместителей — нелюминесцентного 4-трифторметилсульфонил-N-бензальанилина и флуоресцирующего только в замороженных растворах и в более коротковолновой области N-(4-диметиламинобензаль)анилина [17].

Особый интерес как заместитель представляет нитрогруппа, которую принято считать тушителем люминесценции. Действительно, ароматические углеводороды и их гетероциклические аналоги со сравнительно короткими цепями сопряжения при введении нитрогруппы теряют люминесцентные свойства. В то же время известно много интенсивно светящихся веществ, содержащих нитрогруппу. Обычно это люминофоры желто-зеленого и более длинноволнового свечения.

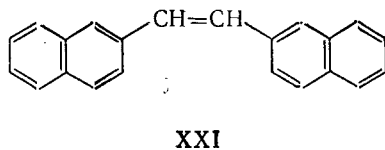
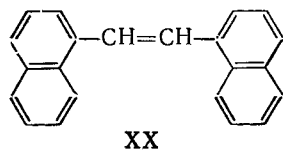
Рассматривая закономерности, связанные с влиянием нитрогруппы на флуоресцентные свойства различных соединений, Липперт [20] пришел к выводу, что, когда энергия электронного перехода, соответствующего длинноволновой полосе поглощения, больше энергии связи $R-NO_2$, флуоресценция наблюдаться не будет. Отсюда следует эмпирическое правило: соединения с нитрогруппой, у которых максимум длинноволновой полосы поглощения расположен при длине волны меньше 500 нм, не флуоресцируют. Автор работы [7, с. 186] связывает способность нитросоединений к флуоресценции с относительным расположением $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней. Если нижним синглетным уровнем оказывается $S_{\pi\pi^*}$ -уровень, то велика вероятность $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{n\pi^*}$ -конверсии, приводящей к безызлучательной деградации энергии возбуждения. В ряду нитрозамещенных ароматических углеводородов к таким соединениям относятся соединения с небольшой системой сопряженных связей (нитробензол, нитронафталин и др.). В тех случаях, ког-

да система сопряженных связей достаточно велика, $S_{\pi\pi^*}$ -уровень оказывается ниже $S_{n\pi^*}$ -уровня и наблюдается флуоресценция. 4-Нитростильбен (XIX, $n=1$) — нелюминесцентное соединение, моонитрозамещенный дистирилбензол (XIX; $n=2$) довольно интенсивно светится в растворах и в кристаллах:



Иногда тушащий эффект наблюдается при введении галогенов, причем повышение порядкового номера галогена уменьшает интенсивность свечения (иод полностью его тушит). В то же время известно немало примеров, когда галогены повышают интенсивность (яркость) свечения. К числу таких соединений можно отнести уже упоминавшийся 3,3'-дихлор-N,N'-дисалицилальбензидин (XIII), светящийся в замороженных диметилформамидных (ДМФ) растворах интенсивнее, чем не содержащий хлора N,N'-дисалицилальбензидин. На положение максимумов флуоресценции введение галогенов обычно не оказывает существенного влияния.

Влияние на люминесценцию других структурных факторов мы здесь рассматривать не будем. Действие некоторых из них обсуждается в следующих главах. В заключение напомним уже отмеченную в предыдущем разделе зависимость стоксова сдвига от пространственных особенностей молекул. В качестве примера можно привести 1,2-ди-(1-нафтил)- и 1,2-ди-(2-нафтил)-этилены (XX, XXI), у которых стоксов сдвиг соответственно равен 6130 и 4120 см^{-1} :



Полагают [18], что молекулы первого из них в возбужденном состоянии имеют значительно более плоское строение, чем в основном. При переходе в возбужденное состояние второго соединения пространственное строение молекулы существенно не изменяется.

Из-за различного стоксова сдвига у разных веществ закономерности, характерные для поглощения (окраски) органических веществ, не всегда повторяются в цвете люминесценции.

Влияние молекулярного строения на люминесценцию может значительно меняться в зависимости от агрегатного состояния вещества, природы растворителя, концентрации раствора, его вязкости, температуры и др.

ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ И ТОРГОВАЯ НОМЕНКЛАТУРА

Классификация органических люминофоров.

Химическое строение органических люминофоров отличается большим разнообразием; их молекулы включают структурные группировки, в основе которых в большинстве случаев лежат ароматические или гетероароматические циклы.

В зависимости от химического строения органические люминофоры можно разделить на следующие классы.

- I. Ароматические углеводороды и их производные:
 - а) полифенильные углеводороды;
 - б) углеводороды с конденсированными ароматическими ядрами;
 - в) углеводороды с арилэтиленовой и арилацетиленовой группировками.
- II. Соединения, содержащие гетероциклы:
 - а) производные пятичленных гетероциклов;
 - б) производные шестичленных гетероциклов.
- III. Соединения с карбонильной группой.
- IV. Соединения с двумя и более флуорофорами.
- V. Комплексы металлов с органическими лигандами.

Обширную и важную группу люминофоров составляют ароматические углеводороды с развитой системой π -связей.

Полифенильные углеводороды и углеводороды с конденсированными бензольными ядрами при фотовозбуждении интенсивно флуоресцируют. Среди них есть эффективные люминофоры, светящиеся в кристаллическом состоянии, в жидких и в твердых растворах, главным образом в фиолетовой и голубой областях спектра. Введением заместителей можно сдвинуть люминесценцию в сторону более длинных волн.

Источником большинства из них служит каменноугольная смола, из которой они могут быть выделены. Однако получение индивидуальных веществ высокой чистоты часто связано с большими трудностями из-за сходства физических и химических свойств многих содержащихся в смоле соединений. Некоторые полифенильные углеводороды, обладающие высоким квантовым выходом и используемые как люминофоры, получают синтетическим путем.

По спектрально-люминесцентным характеристикам к полифенильным углеводородам близки углеводороды с арилэтиленовыми и арилацетиленовыми группировками, в том числе 1,2-диарилэтилены, диарилполиены, арилзамещенные ди- и тривинилбензола, их аналоги с тройной связью. Эти углеводороды, не содержащие заместителей, люминесцируют также в кристаллах и растворах, преимущественно в коротковолновой области спектра. Их сравнительно легко синтезировать и поэтому они нашли более широкое практическое применение, чем другие аро-

матические углеводороды. Недостатком некоторых из них является малая фотохимическая устойчивость, обусловленная возможностью перехода в нелюминесцентную *цис*-форму.

Эффективными люминофорами являются азотсодержащие аналоги соединений с арилэтиленовыми группировками — соединения с экзоциклической $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{C}=\text{N}$ -связью (азометины и азины). Наиболее эффективные люминофоры этого ряда содержат внутримолекулярные водородные связи, придающие молекулам более жесткую и плоскую структуру. Они обладают интенсивным, преимущественно зеленым и желто-зеленым свечением в твердом состоянии, но почти все не люминесцируют в растворах при комнатной температуре. Их синтез сравнительно несложен, и некоторые из них нашли практическое применение.

Самую многочисленную группу органических люминофоров составляют производные пяти- и шестичленных гетероциклов [21]. У этих соединений интенсивная люминесценция появляется только тогда, когда гетероциклы включены в развитую систему сопряженных связей. Большинство из них, как и азометины, содержат группы $>\text{C}=\text{N}-$, но включенные в гетероциклы.

К этой группе соединений относится большинство широко применяемых люминофоров, светящихся в кристаллическом состоянии и в растворах; спектральный диапазон, в котором светятся люминофоры с гетероциклами, значительно шире, чем у ароматических углеводородов и азометинов, и охватывает области от фиолетовой до красной.

Широкое практическое использование люминофоров, содержащих карбонильную группу, и специфика спектрально-люминесцентных свойств, обусловленная наличием этой группы, заставила нас выделить карбонилсодержащие люминофоры в отдельный класс. Карбонильная группа может находиться в открытой цепи или быть включенной в циклические системы. Сама по себе она обладает тушащим действием, но в сочетании с другими группами может давать ярко светящиеся вещества различных цветов и оттенков.

Среди люминофоров с карбонильной группой важное значение имеют соединения с внутримолекулярной водородной связью, в образовании которой участвует карбонильный кислород. Особенностью многих из них является аномально большой стоксов сдвиг. Синтез большинства эффективных карбонилсодержащих люминофоров вполне доступен, и они выпускаются промышленностью в значительных количествах.

В последнее время все большее значение приобретают органические люминофоры с двумя и более группами, ответственными за флуоресценцию (флуорофорами). Комбинируя флуорофоры различного строения, можно получить соединения с излучением практически любого цвета с высоким квантовым выходом.

Наконец, следует отметить люминесцентные комплексные соединения металлов с органическими лигандами. Спектрально-люминесцентные свойства этих соединений зависят от структуры лиганда и от металла, участвующего в образовании комплекса. Многие из них имеют интенсивную люминесценцию.

При изложении материала в настоящей книге мы по возможности придерживались этой классификации, однако для удобства изложения некоторые классы люминофоров (например, соединения с двумя и более флуорофорами) не выделены в специальные главы, а рассмотрены вместе с родственными им по строению соединениями, содержащими один из входящих в их молекулы флуорофоров. И наоборот, некоторые главы (например, гл. 7) посвящены люминофорам, которые по приведенной выше классификации должны были быть описаны вместе с другими соединениями с аналогичными структурными группировками, но из-за их большого практического значения и многообразия описаны в отдельных главах.

Комплексные соединения металлов с органическими лигандами в книге не рассматриваются.

Торговая номенклатура органических люминофоров. В разных странах органическим люминофорам присвоены разные торговые названия. В нашей стране их называют *люминорами* с прибавлением индексов, характеризующих свойства люминофора [22].

Предусмотрены следующие случаи.

1. *Люминофоры одновременно являются красителями.* Для характеристики цветового тона при дневном свете к слову «Люминофор» добавляется «желтый», «красный Ж» (с желтым оттенком) и др. Усиление оттенка обозначается цифрой перед индексом, характеризующим оттенок (например, «красный 2Ж»). Затем ставится индекс, указывающий на способность флуоресцировать в кристаллическом состоянии (Т), в растворенном состоянии (Р), если растворитель органический, и (В), если растворитель — вода. Если интенсивность флуоресценции в кристаллах выше, чем в растворе, то на первое место ставится «Т». Если же, наоборот, наиболее интенсивной является флуоресценция в растворе, то «Р» или «В».

Название люминофора содержит также указание на положение максимума флуоресценции в кристаллическом состоянии или в растворе, в зависимости от того, где наблюдается более интенсивное свечение. Если указывается максимум флуоресценции в органическом растворителе, приводятся данные для раствора в толуоле. Если кривая флуоресценции имеет более одного максимума, ставится цифра, характеризующая положение главного максимума, а если интенсивность полос одинакова, указывается положение максимума наиболее длинноволновой из них.

Пример: Люминофор желтый 3 535РТ — желтый с зеленым оттенком, люминесцирует в растворах и в кристаллическом состоянии, более интенсивно в растворах, максимум флуоресценции в толуоле — 535 нм.

2. *Люминофоры не являются красителями* (например, светятся только в кристаллическом состоянии). К названию «Люминофор» добавляется цвет порошка, индекс, указывающий на свечение в кристаллическом состоянии (Т) и максимум флуоресценции.

Пример: Люминофор красный 640Т.

3. *Смеси люминофоров с нелюминесцентными красителями* (например, применяющиеся для крашения пластмасс). К названию «Люминофор» прибавляется только цвет и оттенок окрашенного материала. Пример: Люминофор красный Ж.

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

ГЛАВА I

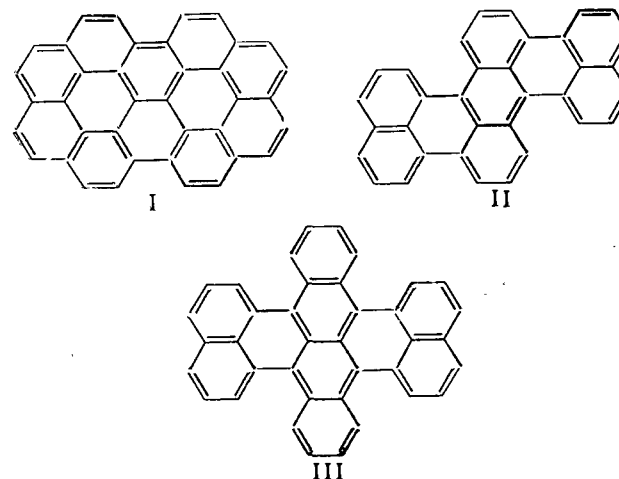
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ЗАМЕЩЕННЫЕ

Многие из ароматических углеводородов обладают интенсивной флуоресценцией, но использование их в качестве органических люминофоров ограничено ввиду сложности синтеза и в связи с канцерогенностью некоторых из них. С теоретической точки зрения изучение люминесцентных свойств ароматических углеводородов интересно вследствие того, что в видимой и ближней УФ-области у них можно ожидать только один электронный переход, а именно $\pi\pi^*$ -типа. Действительно, для соединений этого класса при комнатной температуре характерна только флуоресценция $\pi\pi^*$ -типа, а при низких температурах в некоторых случаях наблюдается длительная $\pi\pi^*$ -фосфоресценция. Исключение составляют углеводороды, у которых $T \rightarrow S_0$ - или $S_1^* \rightarrow S_0$ -переходы расположены в ИК-области менее $14\ 000\text{ см}^{-1}$ [7].

В ряду линейно аннелированных полиядерных ароматических углеводородов (аценов) с увеличением числа бензольных колец длинноволновая часть спектра поглощения смещается bathохромно. Аннелирование очередного бензольного кольца снижает частоты $T \rightarrow S_0$ - и $S_1^* \rightarrow S_0$ -переходов в среднем на 5000 см^{-1} [23]. При угловом аннелировании этот эффект проявляется в меньшей степени. Тем не менее у соединений с большим числом конденсированных бензольных колец энергия возбужденных уровней снижена настолько, что энергия триплетного состояния приближается к энергии невозбужденного состояния молекулы. В этом случае непосредственный переход из основного состояния в триплетное может произойти за счет тепловой энергии. Если учесть, что многие фотохимические реакции протекают с участием T -состояния, становится понятной высокая химическая активность таких углеводородов, как пентацен и гексацен [24].

Первые члены гомологического ряда аценов — бензол и нафталин флуоресцируют в УФ-области спектра. Дальнейшее аннелирование бензольных колец сдвигает спектр флуоресценции в видимую область. Антрацен флуоресцирует синим, а тетрацен — зеленым светом. Многоядерное соединение циркодифе-

нил (I) флуоресцирует в оранжево-красной области спектра [25]:



Тетрабензо[*de, hi, op, st*]пентацен (II) обладает глубокой красной флуоресценцией, а 7,8,15,16-дибензотерилен (III) имеет максимум флуоресценции, расположенный в ИК-области [26].

На основании сказанного видно, что спектральные свойства ароматических углеводородов определяются размером системы сопряженных π -связей. Чем больше делокализованы π -электроны, тем больше bathохромный и bathофлорный сдвиги.

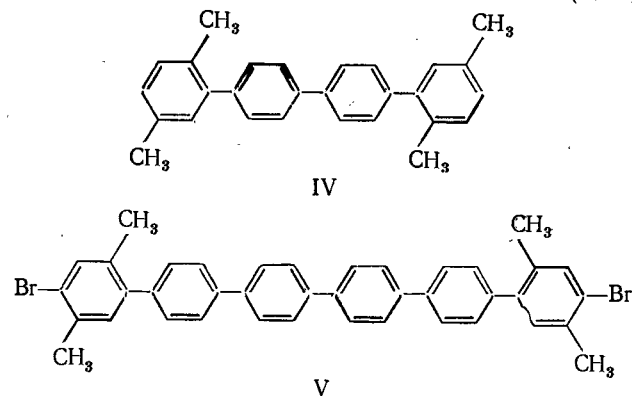
Менее закономерно изменяется квантовый выход флуоресценции. При переходе от бензола к нафталину и далее к антрацену в циклогексановом растворе он возрастает от 0,007 до 0,36, а у тетрацена снижается до 0,21. У полифенилов квантовый выход резко возрастает при переходе от бифенила (0,18) к *n*-терфенилу (0,93) и *n*-кватерфенилу (0,89) [9]. Примечательно, что квантовые выходы у полифенилов выше, чем у соответствующих аценов, хотя молекулы последних более жесткие. Весьма возможно, что это связано с эффектами концентрационного тушения. В одних случаях с ростом концентрации образуются флуоресцентные димеры, в других — нефлуоресцентные [27].

Ниже показана относительная интенсивность флуоресценции ароматических углеводородов в кристаллическом состоянии [9]:

Нафталин	9	Аценафтен	4
Антрацен	38	Флуорен	53
Фенантрен	44	Бифенил	12
Хризен	44	<i>n</i> -Терфенил	41
Пирен	71	<i>o</i> -Дифенилбензол	5
Трифенилен	38	<i>m</i> -Дифенилбензол	12
Перилен	47	<i>n</i> -Кватерфенил	100

Из полифенильных углеводородов практическое применение нашли используемые в сцинтилляционной технике *n*-терфенил и *n*-кватерфенил.

В работе [16] предложено использовать в качестве сцинтилляционного активатора 2,2'',5,5'''-тетраметил-*n*-кватерфенил (IV), который по сравнению с незамещенным *n*-кватерфенилом обладает более высоким квантовым выходом флуоресценции и лучшей растворимостью в органических растворителях. Интересно, что даже 2¹,2⁶,5¹,5⁶-тетраметил-4¹,4⁶-дибром-*n*-сексифенил (V), несмотря на наличие брома, часто тушащего люминесценцию, обладает высоким квантовым выходом (0,83) [28]:



Введение алкильных заместителей в молекулу бензола вызывает длинноволновый сдвиг спектров поглощения и флуоресценции. Одновременно увеличивается квантовый выход. Так, абсолютный квантовый выход у толуола (0,18) в 2,5 раза выше, чем у бензола (0,07).

Штарк и Мейер [29] нашли, что при введении в бензольное кольцо двух алкильных заместителей наибольшие батохромный и гиперхромный эффекты* наблюдаются для *пара*-замещенных. Эффект от введения тех же заместителей в *орто* или *мета*-положения значительно меньше. Изомерные диалкилбензолы существенно отличаются друг от друга по интенсивности флуоресценции. Для *n*-ксилола квантовый выход равен 0,40, для *о*-ксилола — 0,18, для *м*-ксилола — 0,14 [9].

Утверждение, что наиболее интенсивно флуоресцируют *пара*-замещенные бензолы, не всегда справедливо. Так, *м*-нитродиметиланилин имеет более яркое свечение по сравнению с *п*- и *о*-нитродиметиланилинами, а *м*-крезол флуоресцирует интенсивнее *о*- и *п*-крезолов.

Весьма интересна попытка корреляции констант Гаммета с квантовыми выходами для рядов моно- и дизамещенных бен-

* Батохромный сдвиг — длинноволновый сдвиг спектра поглощения; гиперхромный эффект — повышение интенсивности поглощения (коэффициента молярной экстинкции).

зола. Авторы [30] показали, что флуоресцентные свойства этих рядов соединений определяются главным образом электронной плотностью на ароматическом кольце, зависящей от природы введенных электронодонорных заместителей.

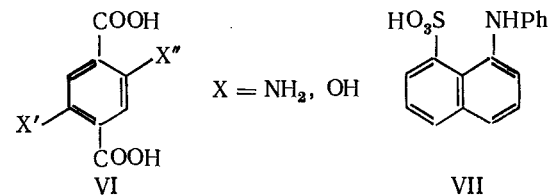
Введение в ароматическое кольцо заместителя, увеличивающего систему сопряженных двойных связей (винильная или фенильная группа), вызывает батохромный сдвиг спектра поглощения, гиперхромный эффект и увеличение квантового выхода. Например, при переходе от бифенила к *n*-винилбифенилу квантовый выход в гетане возрастает от 0,18 до 0,61 [9].

Заместители, содержащие атом с неподеленной парой электронов, оказывают на положение полос поглощения аналогичное влияние. Коэффициент экстинкции у таких соединений примерно в 10 раз выше, чем у бензола [9]. Квантовый выход люминесценции также зависит от природы заместителя. Амино- и гидроксигруппы практически не меняют квантового выхода, а метоксигруппа его значительно повышает. Галогены (хлор, бром, иод), как правило, мало влияют на положение полос электронных спектров, но существенно изменяют вероятность синглет-триплетной конверсии, уменьшая интенсивность флуоресценции.

Метильная группа иногда понижает квантовый выход. Так, интенсивность флуоресценции 1,3-, 1,6-, 2,3-, 3,6- и 4,5-диметилбензо[*a*]пиренов ниже, чем $I_{\text{фл}}$ соответствующего незамещенного соединения [31].

В работе [32] подчеркивается зависимость интенсивности люминесценции от значения и направления дипольного момента. Тушение люминесценции вызывают группы, обладающие большим дипольным моментом. Положительный конец диполя в таких группах приходится на бензольное кольцо, а отрицательный — на конечные атомы заместителя. Наоборот, у групп, не вызывающих тушения, диполь направлен на бензольное кольцо отрицательно заряженным концом.

Одновременное введение в бензольное кольцо электронодонорной и электроноакцепторной групп смещает максимум флуоресценции в длинноволновую область и увеличивает квантовый выход. Интенсивная флуоресценция наблюдается в том случае, когда электронодонорный и электроноакцепторный заместители находятся на концах цепи сопряжения. Такими, например, эфиры терефталевой кислоты (VI), содержащие в бензольном ядре гидрокси- или аминогруппы. Интенсивность флуоресценции и батофлорный сдвиг зависят от электронодонорных свойств за-



местителей, введенных в молекулу терефталевой кислоты. Замена в эфире 2,5-диаминотерефталевой кислоты одной из аминогрупп на гидроксигруппу приводит к смещению флуоресценции из желто-оранжевой в желто-зеленую область спектра [33].

Практическое применение в качестве органического люминофора нашел диэтиловый эфир 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты, имеющий в кристаллическом состоянии желто-зеленое, а в растворе — голубое свечение.

У замещенных нафталина в основном наблюдаются те же зависимости в спектрах, что и у замещенных бензола. В работе [34] изучали люминесцентные свойства метилзамещенных нафталина при низких температурах. Отмечается, что сумма квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции у этих соединений приблизительно равна единице. Особо подчеркнута роль пространственного строения молекул. Даже малые отклонения от копланарности повышают вероятность безызлучательной деградации. Наиболее сильно интеркомбинационная конверсия проявляется у 1,8-ди- и 1,4,5,8-тетраметилнафталинов. Интенсивная люминесценция амино- и гидроксипроизводных нафталина, их способность менять цвет свечения в зависимости от pH позволяют использовать их в качестве флуоресцентных кислото-основных индикаторов. К их числу относятся α - и β -нафтиламины, 2-нафтол-6,8-дисульфокислота, 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислота. Для тех же целей применяется α -нафтиламин-5-сульфамид (гл. 15).

Нефлуоресцентный 1-диметиламинонафталин-5-сульфохлорид при взаимодействии с водой, аммиаком или аминами образует интенсивно светящиеся соединения. Это свойство используется для флуоресцентной метки биологических объектов, содержащих аминогруппы (аминокислоты, биополимеры). При флуоресцентной метке белков используется также 1-фениламинонафталин-8-сульфокислота (VII), легко адсорбирующаяся на биополимерах (гл. 16). Натриевые соли 1-ациламинонафталин-5-сульфокислоты (ацил: октаноил, деканоил, додеканоил) являются флуоресцентными поверхностно-активными веществами [35].

В ряду замещенных антрацена заместители по их влиянию на электронные спектры можно разделить на две группы. Углеводородные заместители вызывают батохромный сдвиг спектра поглощения. Наибольший сдвиг наблюдается при введении заместителей в *мезо*-положение, в меньшей степени — при α -замещении, и еще в меньшей степени — при β -замещении [36]. Положение спектров поглощения и флуоресценции полизамещенных антрацена во многих случаях приближенно может быть определено по правилу аддитивности [36, 37], согласно которому смещение спектра полизамещенного соединения относительно спектра антрацена равно сумме смещений, вызываемых каждым заместителем в отдельности.

Другую группу образуют заместители, содержащие атомы с неподеленной парой электронов. Если их сопряжению с антраценовым ядром не препятствуют стерические факторы, то влияние таких заместителей оказывается значительно более существенным, чем углеводородных. Длинноволновая полоса поглощения становится отличной от соответствующей полосы антрацена*, и сдвиг ее в красную область более значителен [37]. Кроме того, для соединений, содержащих заместители второй группы, характерна более сильная зависимость спектра флуоресценции от природы растворителя (размывание колебательной структуры и сильное батофлорное смещение при переходе от неполярных растворителей к полярным).

Природа заместителей и их положение в антраcene заметно влияют на квантовый выход флуоресценции (табл. 2). В чистом виде это влияние проявляется при сравнении выходов флуоресценции растворов, из которых удален молекулярный кислород, являющийся сильным тушителем флуоресценции антраценовых соединений.

Введение в *мезо*-положение (9) антраценового ядра заместителей с сильными электроноакцепторными свойствами обычно почти полностью тушит флуоресценцию. Так, не флуоресцируют в обычных условиях 9-нитро-, 9-бензоил-, 9-ацетилантрацены, существенно погашена флуоресценция у 9-бромантрацена и 9-антраценкарбоновой кислоты. Этой закономерности не подчиняется 9-цианантрацен, квантовый выход которого близок к 0,9 [39]. При введении в *мезо*-положение углеводородных радикалов (алкильных или арильных) выход флуоресценции увеличивается, приближаясь к единице. Введение второго заместителя в *мезо*-положение 9-замещенных антрацена значительно увеличивает выход флуоресценции (9,10-дихлор-, 9,10-дибромантрацен, 9-хлорантрацен-10-карбоновая кислота).

Длительность флуоресценции мало зависит [40] от природы заместителей, находящихся в *мезо*-положении. В то же время истинная длительность существования возбужденного состояния сильно подвержена влиянию заместителей. Это свидетельствует о том, что заместители влияют прежде всего на скорость безызлучательной дезактивации молекулы.

При замещении алкильными или арильными радикалами атома водорода в α -положение выход флуоресценции хотя и увеличивается, но в меньшей степени, чем при *мезо*-замещении. При β -замещении он даже уменьшается.

Рассмотренные закономерности влияния заместителей на квантовые выходы флуоресценции справедливы только для разбавленных растворов, поскольку для замещенных антрацена, как и для большинства ароматических углеводородов, харак-

* Она может быть представлена как результат наложения двух близких по интенсивности полос, соответствующих различным электронным переходам [38].

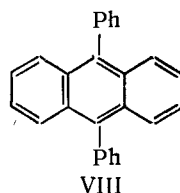
Таблица 2. Люминесцентные характеристики замещенных антрацена в этаноле при комнатной температуре [41]

(η и η_0 — квантовые выходы соответственно в необескислороженном и в обескислороженном этаноле)

Заместитель	$\nu_{\text{фл}}^*$ см ⁻¹	η	η_0
H	25 025	0,22	0,27
9-CH ₃	24 300	0,29	0,39
9-C ₂ H ₅	24 275	0,31	0,38
9-Ph	24 200	0,45	0,64
9-(<i>n</i> -BrC ₆ H ₄)	24 000	0,27	0,30
9-(CH=CH ₂)	23 450	0,60	—
9-OCH ₃	24 050	0,17	0,20
9-OAc	24 450	0,15	0,17
9-Cl	24 100	0,11	0,12
9-Br	24 050	0,02	—
9-COONH	24 350	0,06	—
9,10-(CH ₃) ₂	23 475	0,63	0,98
9,10-(C ₂ H ₅) ₂	23 400	0,60	0,96
9,10-Ph ₂	23 375	0,71	0,99
9,10-(<i>n</i> -BrC ₆ H ₄) ₂	23 300	0,55	0,66
9,10-(OCH ₃) ₂	23 050	0,41	0,60
9,10-(OAc) ₂	23 900	0,44	—
9,10-Cl ₂	23 300	0,48	0,56
9,10-Br ₂	23 200	0,10	0,11
9-Cl-10-COONH	23 350	0,33	—
1-CH ₃	24 700	0,27	0,33
1-(CH=CH ₂)	23 500	—	0,35
2-Ac	20 100	0,52	—
2-Ac-9,10-Ph ₂	19 650	0,73	—
2-C ₂ H ₅ -9,10-(CH ₃) ₂	23 100	0,52	—
2-Cl-9,10-(CH ₃) ₂	23 100	0,57	—

* $\nu_{\text{фл}}$ — частота максимума флуоресценции (при структурных спектрах — частота второго максимума, считая от коротковолнового).

терно явление концентрационного тушения [9]. При этом ди-*мезо*-арилпроизводные, а также ди-*мезо*-замещенные антрацена с другими «объемистыми» группами практически не изменяют квантового выхода с ростом концентрации. Таков, например 9,10-дифенилантрацен (VIII), квантовый выход которого и в растворе, и в кристаллическом состоянии близок к единице [42]:

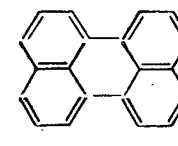
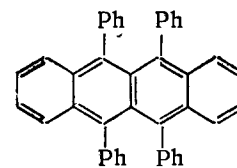
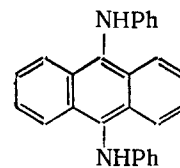


Этот люминофор может быть получен при взаимодействии фенилмагнийбромида с антрахиноном с последующим восстановлением образующихся соединений [36].

Интенсивная флуоресценция антрацена и его производных используется в практических целях. Монокристаллы антрацена служат эффективными сцинтилляторами. В качестве активирующей добавки в жидких и пластмассовых сцинтилляторах используется 9,10-дифенилантрацен. Его применяют также в оптических квантовых генераторах и электрофлорных композициях (гл. 14). 2-Винил-9,10-дифенилантрацен применяют в пластмассовых сцинтилляторах. Его вводят в полимер путем сополимеризации со стиролом (гл. 11).

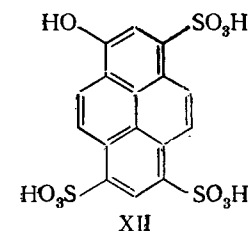
Практическое применение в качестве органических люминофоров нашли также 9,10-дихлорантрацен (сине-зеленое свечение) и 9,10-дианилиноантрацен (IX) (желтое свечение). Первый получают хлорированием антрацена, второй — нагреванием смеси антрахинона, анилина, хлорида алюминия и цинковой пыли с последующим подкислением продукта реакции соляной кислотой [43, т. 2, с. 1381].

Данных о практическом использовании высокомолекулярных полиядерных ароматических углеводородов пока мало, хотя люминесцентные свойства некоторых из них подробно изучены. Можно отметить, например, применение нафтацена в сцинтилляционной технике (гл. 11), 9,10,11,12-тетрафенилтетрацена, известного под названием рубрен (X), в электрофлорных композициях (гл. 14) или рубицена (гл. 9) для крашения полимерных волокон.



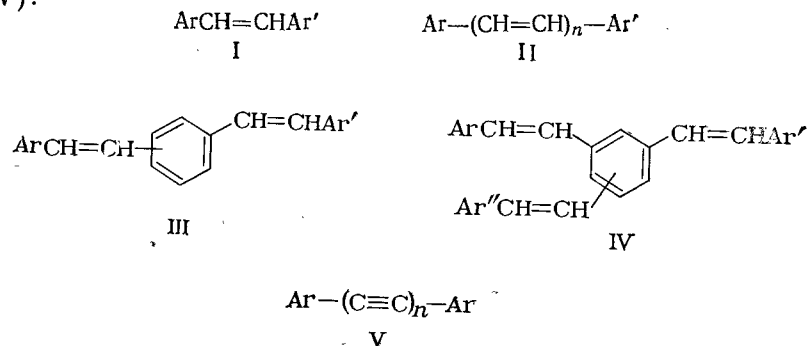
Перилен (XI), имеющий характерный спектр люминесценции, используется при количественном анализе биологических объектов (гл. 16); известно его применение в оптических квантовых генераторах (гл. 12).

Пирен предложен как флуоресцентный термоиндикатор, его производное 1-гидрокси-3,6,8-трисульфокислота (XII) обладает интенсивной желто-зеленой люминесценцией и применяется для крашения текстильных материалов [44]:



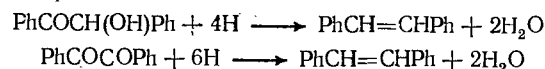
СОЕДИНЕНИЯ С АРИЛЭТИЛЕНОВЫМИ И АРИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

К числу наиболее интересных и важных органических люминофоров относятся соединения с арилэтиленовой группировкой. Такую группировку содержат 1,2-диарилэтилены (I), диарилполиены (II) и арилзамещенные ди- и тривинилбензолов (III, IV):



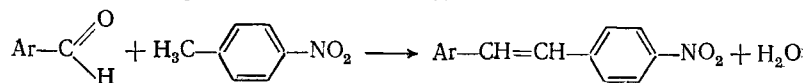
Эти соединения служат удобной моделью при исследовании влияния длины цепи сопряженных связей, электронной природы и положения заместителей в молекулах люминесцентных веществ на их электронные спектры и интенсивность свечения; они имеют различное практическое применение. Как люминофоры представляют интерес *транс*-изомеры. *цис*-Изомеры обычно не флуоресцируют или обнаруживают лишь слабое свечение. К диарилполиенам близки по химическим свойствам и оптическим характеристикам диарилполиины (V), не получившие пока большого применения в качестве органических люминофоров.

Для синтеза *транс*-1,2-диарилэтиленов, в первую очередь простейшего из них — стильбена, предложены разнообразные методы. Например, стильбен можно получить восстановлением бензона или бензила амальгамированным цинком в кислой среде:

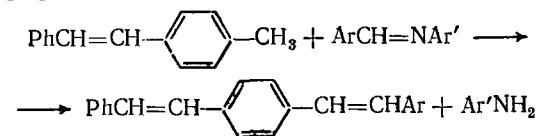


Известно получение различных 1,2-диарилэтиленов разложением полииоароматических альдегидов. Так, триниобензальдегид, образующийся при взаимодействии бензальдегида с сероводородом, в присутствии нагретого до 230 °C порошка меди превращается в стильбен. При той же температуре из полиионафталяльдегида получают 1,2-ди-(2-нафтил)этилен [45].

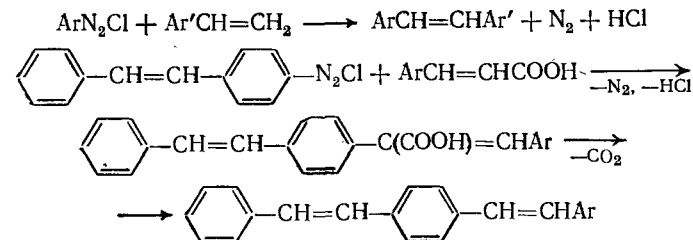
Подвижность атомов водорода в метильной группе *n*-нитротолуола дает возможность получать 4-нитрозамещенные диарилэтиленов взаимодействием *n*-нитротолуола с ароматическими альдегидами:



В последнее время подобные реакции все чаще проводят не с альдегидами, а с азометинами в присутствии сильных оснований (KOH, *трет*-бутилат калия) в полярных апротоиных растворителях, таких как диметилформамид. Это позволяет превращать, например, метилазметинные 1,2-диарилэтиленов, в производные 1,4-дистирилбензола. Реакции протекают гладко и с хорошими выходами [46]:



Во многих случаях для синтеза арилэтиленов используются методы, основанные на применении диазосоединений. Так, конденсацией арилдиазоний-хлоридов со стирилом или коричной кислотой [47, т. 5, с. 559] получены стильбеи, 1,4-дистирилбензол и их аналоги с более сложными ароматическими радикалами:



Таким же образом из соответствующих диазосоединений и стирила синтезированы 4-метил-, 4-хлор-, 4-гидрокси-, 4-метокси-, 4-этоксильбены и 4-стильбенкарбоновая кислота [48]. 4-Фторстильбеи получают нагреванием борфторида стильбеидиазония, а 4-бромстильбеи — из диазотированного 4-аминостильбена после реакции с бромидом меди(I) [49].

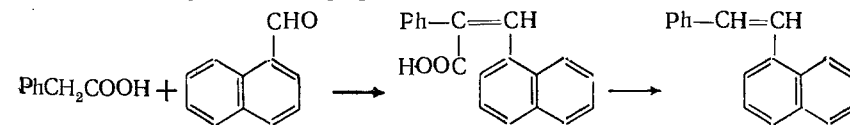
Интересным методом синтеза стильбена и других диарилэтиленов является термическое разложение азинов:



Термическим разложением несимметричных азинов синтезированы 1,2-диарилэтилены с неодинаковыми арильными радикалами [50]. Наиболее гладко идет термическое разложение дибензальазина при 300 °C. Однако наряду со стильбеном в качестве побочных продуктов возможно образование бензонитрила, аммиака, бензальмина и 2,4,5-трифенилбензимидазола.

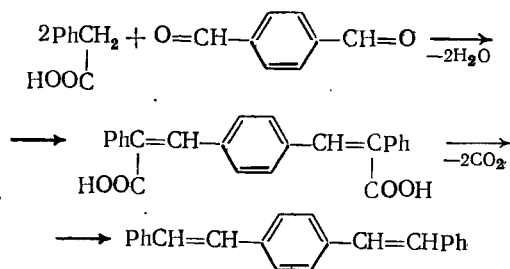
При термическом разложении 1-(1-нафтал)-2-(2-нафтал)азина, вопреки ожиданию, был получен 1,2-ди-(2-нафтил)этилен, а при разложении в подобных условиях 1-(1-нафтал)-2-(4-бифенилал)азина — 1,2-ди(4-бифенилил)этилен. Однако в присутствии порошка активной меди реакция идет с образованием диарилэтиленов, содержащих 1-нафтильные радикалы [51].

Декарбосилированием арилакриловых кислот при нагревании их с медной бронзой в хиолине получают диарилэтилены с 1- и 2-нафтильными и 4-бифенильными радикалами [52]:

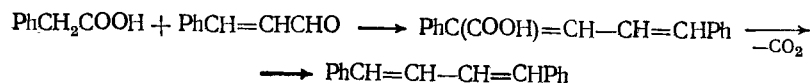


Метод декарбосилирования непредельных ароматических кислот использован и при получении 1,4-дистирилбензола. Стильбен-4-альдегид или терефталевый альдегид вводят в реакцию с фенилуксусной кислотой и получают

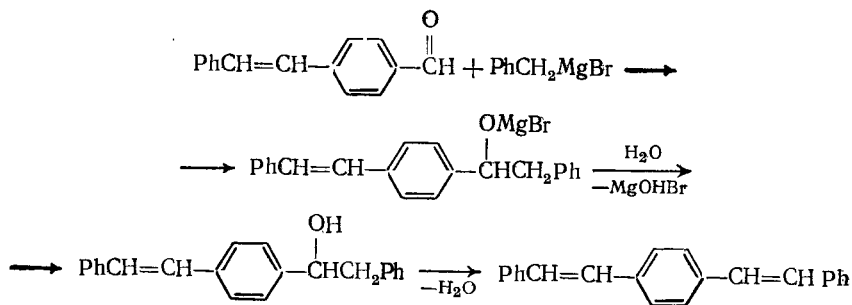
ные дикарбоновые кислоты подвергают декарбоксилированию [53]. При использовании терефталового альдегида первую стадию процесса ведут в присутствии триэтиламина и уксусного ангидрида, вторую — в хиолине при температуре 100 °С с медным порошком [53]:



Из продуктов конденсации фенилуксусной кислоты с ненасыщенными ароматическими альдегидами после декарбоксилирования образуются дифенилполиены:



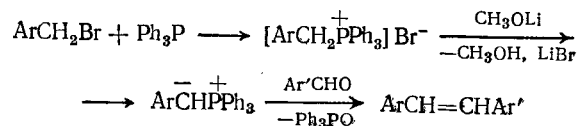
1,4-Дистирилбензол можно получить конденсацией терефталового или стирбен-4-альдегида с бензилмагнийбромидом и последующей дегидратацией полученных карбинолов:



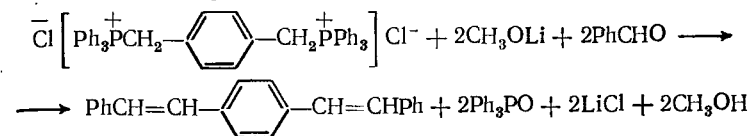
Запатентован способ получения 1,2-диарилэтиленов обработкой метилзамещенных ароматических углеводородов неорганическими окислителями (As_2O_5 , Bi_2O_3 и др.) при 200–600 °С [54]:



Одним из наиболее удобных методов получения 1,2-диарилэтиленов в диарилзамещенных 1,4-дивинилбензола является реакция Виттига. Бромметилные производные ароматических углеводородов или их замещенных вводят в реакции с трифенилфосфином в присутствии метилата лития:

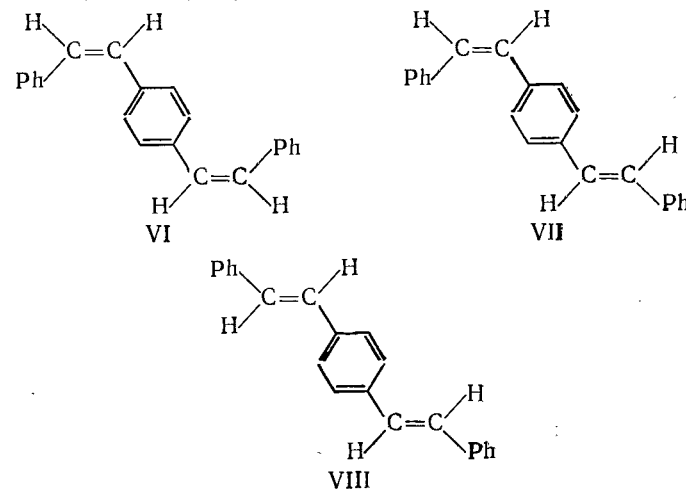


1,4-Дистирилбензол получают через ксилитрифосфонийхлорид, образующийся из 1,4-дихлорметилбензола и трифенилфосфина [55]:



Электронодонорные заместители в ариленовой части фосфорана уменьшают скорость реакции, а электроноакцепторные увеличивают.

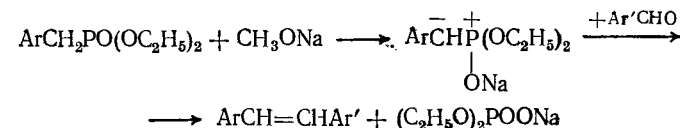
Реакция Виттига в большинстве случаев протекает гладко и с хорошими выходами, но приводит к образованию различных геометрических изомеров. Так, в процессе синтеза 1,4-дистирилбензола по реакции Виттига обычно получают смеси *цис-цис*-, *цис-транс*- и *транс-транс*-изомеров (VI–VIII):



На соотношение образующихся геометрических изомеров значительное влияние оказывает строение ароматического радикала альдегида, участвующего в реакции Виттига. 9-Антраценкарбоновый альдегид дает исключительно *транс*-изомер, 9-фенаитренкарбоновый и 1-пиренкарбоновый — смеси, в которых преобладает *транс*-изомер, а нафтаальдегиды образуют оба изомера примерно в равных количествах [56].

цис-Изомеры арилэтиленов могут быть превращены в *транс*-изомеры кипячением с иодом в нитробензоле, ксилоле или в других инертных алифатических или ароматических растворителях [18].

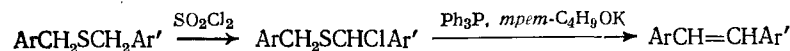
Малая доступность трифенилфосфина ограничивает практическое применение реакции Виттига в синтезе соединений с арилэтиленовой группировкой. Более перспективно использование для этой цели реакции Хорнера (PO-олефинирования). Исходными продуктами этой реакции, как и реакции Виттига, являются галогенметилные производные ароматических углеводородов, из которых конденсацией с триэтилфосфитом получают фосфонаты. Последние в присутствии конденсирующих агентов нуклеофильного характера, например метилата натрия, легко вступают в реакции с альдегидами, образуя соединения с этиленовой группой:



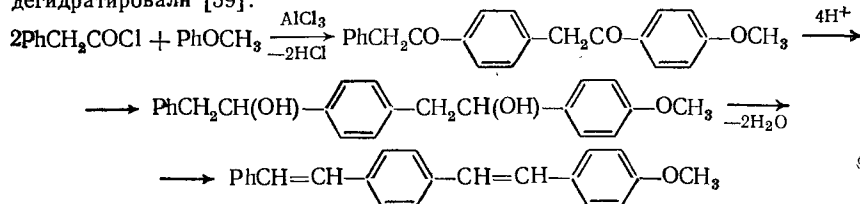
Преимуществом реакции Хорнера является ее стереоспецифичность; образующиеся арилэтилены имеют *транс*-строение [57].

Реакции Виттига и Хорнера могут быть использованы и для получения диарилполиенов.

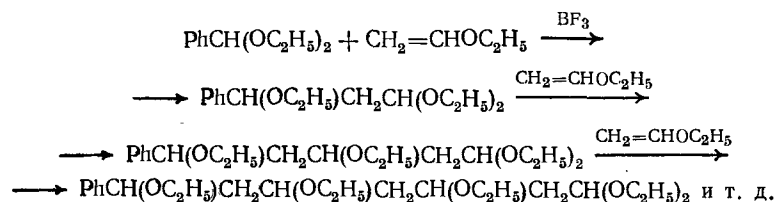
Предложен интересный метод получения 1,2-диарилэтиленов с применением в качестве промежуточных продуктов синтеза различных диарилметилсульфидов [58]. Нагреванием с сульфурилхлоридом эти соединения превращают в α -хлорсульфиды, которые затем вводят в реакцию с трифенилфосфином в присутствии *трет*-бутилата калия:



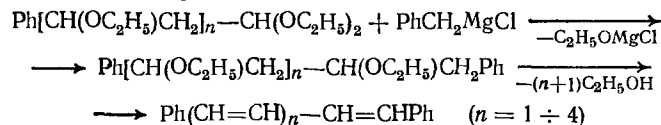
Шмитт с соотр. для получения 4-метил- и 4-метоксизамещенных дистирлилбензола вводили в реакцию Фриделя—Крафтса 2 моль фенилацетилхлорида, а затем добавляли в реакционную смесь толуол или аннол. Образовавшиеся дикетоны восстанавливали изопропилатом алюминия и полученные спирты дегидратировали [59]:



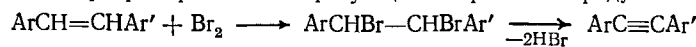
Основной метода получения дифенилполиенов, предложенного Михайловым и соотр., является реакция ароматических ацеталей с α,β -ненасыщенными эфирами [60]. Конденсацией ацетала бензальдегида с винилэтиловым эфиром в присутствии фторида бора получен ряд фенилэтоксацеталей, являющихся промежуточными продуктами синтеза дифенилполиенов:



При действии на фенилэтоксацетали бензилмагнийхлорида образуются дифенилэтоксальканы, которые при нагревании с водно-спиртовым раствором HBr превращаются в дифенилполиены:



Диарилацетилены получают из диарилэтиленов присоединением к ним брома и дегидробромированием образующихся при этом продуктов:



1.2-ДИАРИЛЭТИЛЕНЬ

Наряду со стильбеном описаны 1,2-диарилэтилены с более сложными ароматическими радикалами — 4-бифенильным, 1- и 2-нафтильными и 9-антрильными. Несимметричные соединения

Таблица 3. Спектрально-люминесцентные характеристики *транс*-диарилэтиленов $\text{ArCH}=\text{CHAr}'$ [61, 62]

Ar	Ar'	Поглощение в гептаноле		Люминесценция $\lambda_{\text{макс}}$, нм		$V_{\text{отн}}$ в толуоле
		$\lambda_{\text{макс}}$, нм*	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	в гептаноле	в толуоле	
Фенил	Фенил	295	2,24	345	350	0,10
	2-Нафтил	317	—	378	384	0,50
1-Нафтил	4-Бифенилил	323	—	376	385	0,90
	1-Нафтил	334	—	420	426	0,73
	2-Нафтил	331	—	400	408	0,78
	4-Бифенилил	335	—	406	418	0,87
2-Нафтил	2-Нафтил	330	—	382	388	0,72
	4-Бифенилил	331	—	400	404	0,80
4-Бифенилил	4-Бифенилил	335	—	402	408	1,00
	Фенил	386	1,32	464	—	0,22
9-Антрил	1-Нафтил	390	1,29	502	—	0,16
	2-Нафтил	390	2,46	476	—	0,18
	4-Бифенилил	390	2,88	484	—	0,23
	9-Антрил	394	—	Слабое свечение	—	—

* Максимум поглощения длинноволновой полосы.

содержат эти радикалы в различных сочетаниях друг с другом и с фенильным радикалом.

транс-Формы стильбена и других 1,2-диарилэтиленов флуоресцируют в кристаллах и в растворах [9]. Большинство из них не обнаруживает фосфоресценции.

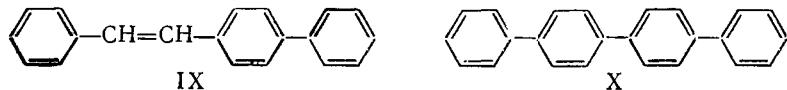
транс-Диарилэтилены с 4-бифенильным, нафтильными и 9-антрильным радикалами в растворах поглощают и флуоресцируют в значительно более длинноволновой области, чем стильбен. Удлинение цепи сопряженных связей сопровождается резким повышением интенсивности свечения. Наиболее интенсивная флуоресценция характерна для соединений с бифенильными радикалами. Несимметричные диарилэтилены по положению максимумов длинноволновых полос поглощения и максимумов флуоресценции занимают промежуточное положение между соответствующими соединениями с одинаковыми радикалами (табл. 3).

В спектрах поглощения соединений с двухъядерными радикалами появляются полосы, характерные для этих радикалов: спектры соединений с 4-бифенильными остатками содержат полосу с максимумом при 275 нм, подобную полосе поглощения бифенила; в спектрах соединений с 1-нафтильными радикалами появляется полоса с максимумом при 240 нм, соответствующая полосе нафталина [7, с. 103].

Спектры флуоресценции растворов диарилэтиленов с двухъядерными радикалами в парафиновых углеводородах уже при

комнатной температуре имеют колебательную структуру [61], а при 77 К разрешаются на множество полос [7, с. 105].

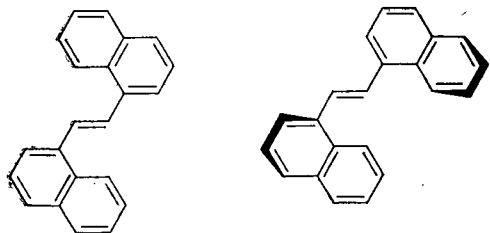
Отмечен близкий по величине вклад фенильной и виниленовой групп в π -систему молекул. Частота чисто электронного перехода у 1-фенил-2-(4-бифенилил)этилена (IX) $\nu_{00} = 27\,480 \text{ см}^{-1}$ близка к частоте соответствующего перехода у пара-кватерфенила ($28\,080 \text{ см}^{-1}$) (X):



В то же время уменьшение частоты $S_1^* \rightarrow S_0$ -перехода в молекулах 1-фенил-2-(4-бифенилил)этилена по сравнению с тем же переходом в молекуле стильбена такое же, как и у *p*-кватерфенила по отношению к *n*-терфенилу ($\sim 2600 \text{ см}^{-1}$). В спектре этого соединения полоса, соответствующая O—O-переходу, имеет такую же интенсивность, как и в спектрах полифенилов [63].

Обращает на себя внимание большой стоков сдвиг в спектрах соединений с 1-нафтильным и 9-антрильным радикалами, создающими пространственные затруднения в молекулах диарилэтиленов.

В 1-нафтильных замещенных этилена пространственные затруднения, по-видимому, невелики, поскольку они обладают таким же высоким квантовым выходом флуоресценции, как и их 2-нафтильные изомеры. Однако при облучении УФ-светом жидких растворов 1,2-ди-(1-нафтил)этилена отмечено аномальное падение интенсивности люминесценции, тем большее и более быстрое, чем меньше вязкость растворителя [64]. Интенсивность свечения быстро снижается в гептане, в значительной степени в полистироле и практически не изменяется в замороженном гептановом растворе (77 К). При этом в электронных спектрах облученных растворов независимо от вязкости растворителя происходят существенные изменения. Спектр флуоресценции замороженного раствора в гептане оказывается смещенным в коротковолновую область и обнаруживает иную колебательную структуру; появляется зеленая фосфоресценция. В спектре поглощения исчезает длинноволновая полоса и в более коротковолновой области появляется полоса, сход-



ная с длинноволновой полосой поглощения растворов нафталина.

Авторы работы [64] не исключают возможности существования *транс*-формы ди(1-нафтил)этилена в виде двух конформационных изомеров, различающихся поворотом нафтильных радикалов по отношению к плоскости этиленовой связи (см. с. 40).

Если угол между ними невелик, сохраняется возможность сопряжения ароматических ядер через этиленовую связь и электронные спектры обусловлены всей системой сопряженных связей в молекуле. В другом случае, когда молекула имеет вид пропеллера, сопряжение ядер отсутствует и люминесценция определяется уровнями энергии нафтильных остатков, лежащими ниже, чем у этиленовой связи.

Образование второй из этих форм в процессе облучения УФ-светом подтверждается спектрами ЭПР растворов. В спектре облученного и замороженного раствора имеется полоса поглощения, характерная для нафталина в возбужденном триплетном состоянии.

При введении 9-антрильных радикалов, создающих большие пространственные затруднения, чем 1-нафтильные, интенсивность свечения резко падает; спектры 9-антрилзамещенных этилена значительно отличаются от спектров диарилэтиленов с другими ароматическими радикалами [64].

Замена одной из фенильных групп стильбена 9-антрильным радикалом приводит к сильному батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения ($\sim 90 \text{ нм}$), спектр люминесценции сдвигается батохромно примерно на 120 нм. Снижается интенсивность длинноволновой полосы по сравнению с ее интенсивностью в спектрах фенильного, бифенильного и нафтильного производных. Появляются полосы поглощения в области 290 и 250—260 нм.

Интересно, что введение различных арильных заместителей вместо фенильной группы в 1-фенил-2-(9-антрил)этилен уже несущественно влияет на положение длинноволновой полосы поглощения ($\Delta\lambda = \pm 4 \text{ нм}$). Более чувствительны к таким структурным изменениям спектры флуоресценции и полосы поглощения, обусловленные электронными переходами в фенильном или двухъядерных радикалах.

По-видимому, длинноволновая полоса связана с электронными переходами в антрильном радикале. Авторы работы [62] объясняют ее малую интенсивность слабым сопряжением антрильного радикала с другими арильными группами диарилэтиленов.

Хеллер высказал предположение, что пространственно затрудненные молекулы соединений с 1-нафтильным и 9-антрильным радикалами в возбужденном состоянии принимают более линейное строение, при котором пространственные помехи становятся меньше. Приняв новую конфигурацию, молекулы излу-

чают свет в области более длинных волн. Следствием этого является удаление в спектрах друг от друга максимумов поглощения и флуоресценции [18].

Под влиянием УФ-света стильбен [65], 1,2-ди-(4-бифенил)этилен [66] и другие диарилэтилены переходят из *транс*- в *цис*-формы, поглощающие в более коротковолновой области и менее интенсивно ($\lambda_{\text{макс}}$ *транс*-стильбена в спирте составляет 295 нм, $\epsilon=27\,000$, у *цис*-стильбена соответственно 280 нм и 13 500).

Теоретическое рассмотрение *транс-цис*-фотоизомеризации стильбена позволило высказать предположение, что этот процесс проходит в несколько стадий: возбуждение в S_1 -состояние *транс*-стильбена, переход в промежуточное синглетное состояние с перпендикулярно развернутыми кольцами, характеризующееся минимумом энергии, интеркомбинационная конверсия в T -состояние, переход в S_0 -состояние с перпендикулярно развернутыми кольцами и, наконец, образование *цис*-стильбена [67].

После превращения *транс*-диарилэтиленов под влиянием УФ-света в *цис*-формы возможна фотоциклизация с образованием полициклических углеводородов. Так, при УФ-облучении стильбена возможно образование фенантрена [68]. Фотолит *m*-фенилстильбена в бензоле и циклогексане в присутствии иода приводит к получению смеси 2- и 4-фенилфенантронов, а из *o*- и *p*-фенилстильбенов образуются 1- и 3-фенилфенантроны [69]. У диарилэтиленов с 3-пиренильным радикалом кроме *цис-транс*-фотоизомеризации было отмечено образование устойчивых димеров — тетраарилциклобутанов [70].

1,2-Диарилэтилены относятся к числу ценных сцинтилляционных материалов, используются в дозиметрии γ -полей большой интенсивности, их растворы генерируют свет при лазерном возбуждении и находят применение в квантовой электронике.

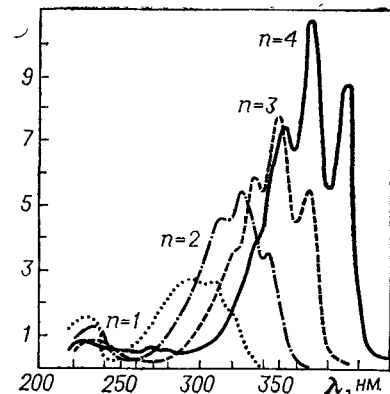
ДИАРИЛПОЛИЕНЫ

Спектры поглощения простейших диарилполиенов — диарилбутADIENОВ — подобны спектрам диарилэтиленов с теми же ароматическими радикалами, но длинноволновые полосы у них смещены примерно на 2000 см^{-1} в сторону меньших частот. Так, частота чисто электронного перехода дифенилбутADIЕНА в нормальных углеводородах близка к частоте соответствующего перехода у 1-фенил-2-(4-бифенил)этилена [63].

Исследование спектров поглощения и люминесценции полиенов с числом виниленовых групп от одной до семи показало закономерное смещение спектров в область длинных волн и линейное возрастание коэффициентов экстинкции с увеличением числа двойных связей (рис. 5) [7, с. 100].

ДифенилбутADIЕН в твердом состоянии бесцветен, а соединения с большим числом виниленовых звеньев окрашены: дифенилгексатриен — зеленовато-желтый, дифенилдекапентаен —

Рис. 5. Спектры поглощения дифенилполиенов $\text{Ph}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{Ph}$ [7, с. 101].



оранжевый, а дифенилгексадекаоктаен — красный с голубым оттенком [71, с. 107].

У первых членов ряда дифенилполиенов, как и в ряду *пара*-полифенилов, частота $S_1^* \rightarrow S_0$ -перехода понижается на $2000-2500\text{ см}^{-1}$ с каждой дополнительной виниленовой группой или фениленовым фрагментом [72, 73].

Однако по мере увеличения длины цепи появляется разница в положениях максимумов поглощения полифенилов и дифенилполиенов. Начиная с пентафенила максимум поглощения полифенилов смещен гипсохромно относительно наблюдаемого в спектрах соответствующих дифенилполиенов. При дальнейшем увеличении цепи эта разница становится еще больше. Влияние каждого нового виниленового звена на положение максимума поглощения у дифенилполиенов уменьшается примерно пропорционально корню квадратному, а каждой новой фениленовой группы у полифенилов — пропорционально корню кубическому из числа виниленовых звеньев или фениленовых групп [71, с. 292]. Авторы работы [74] видят причину этого явления в увеличении степени некопланарности полифенилов по мере удлинения их молекул. Уже у бифенила ароматические ядра находятся под некоторым углом друг к другу. В более длинных полифенильных цепях угол между крайними ядрами постепенно увеличивается и сопряжение между ними становится меньше. В то же время в молекулах устойчивых *транс*-конфигураций дифенилполиенов из-за отсутствия непосредственной связи между ароматическими ядрами этот фактор не оказывает влияния на сопряжение фенильных групп, находящихся на концах цепи.

Спектры поглощения дифенилоктатетраена и более сложных полиеновых соединений, включая каротиноиды, описаны в работе [75].

Гобов и Болотникова [72, 73] обратила внимание на большое сходство спектров флуоресценции *пара*-кватерфенила и дифенилбутADIЕНА. Но у дифенилбутADIЕНА стоксов сдвиг больше, чем у *пара*-кватерфенила. Интервал между полосами поглощения и флуоресценции возрастает с ростом полиеновой цепи. У дифенилбутADIЕНА $\Delta\nu=100$, у дифенилгексатриена — 1000, а у дифенилдодекагексаена — 4700 см^{-1} . По-видимому, это свидетельствует о перестройке молекул дифенилполиенов в возбужденном состоянии. Возможно, они принимают более ли-

нейное строение, при котором сопряжение в полиеновой цепи становится более эффективным.

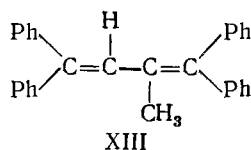
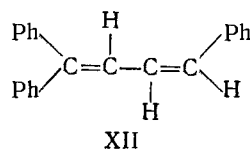
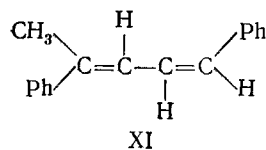
Стоксов сдвиг у дифенилбутадиена меняется с изменением температуры. При 115 °С он составляет 100 см⁻¹, а при 290 °С—800 см⁻¹ [76].

При облучении УФ-светом *транс-транс*-дифенилбутадиена спектр люминесценции его существенно меняется из-за *транс-цис*-изомеризации. Спектры поглощения разных геометрических изомеров дифенилбутадиена и спектр флуоресценции *транс*-изомера описаны в [77].

Спектры изомерных дифенилгексатриенов исследованы Лунде и Цехмейстером [78]. Длинноволновые полосы поглощения в спектрах *цис*-изомеров сдвинуты гипсохромно и менее интенсивны, чем соответствующие полосы у *транс*-изомеров [18].

В связи с использованием *транс*-1,6-дифенил-1,3,5-гексатриена в качестве стандарта флуоресценции, его спектрально-люминесцентные свойства изучены в разных растворителях. В отличие от спектра поглощения спектр флуоресценции мало зависит от природы растворителя; квантовый выход, измеренный в перфторгексане (0,52), при увеличении температуры от 20 до 63 °С практически не изменяется. Отсутствие зеркальной симметрии между спектрами поглощения и флуоресценции, их малое взаимное перекрывание и аномально большие времена жизни флуоресценции объяснены изменением конфигурации молекул при переходе в возбужденное состояние [79]. Такой же вывод о возможных конформационных изменениях в молекулах дифенилполиенов с цепью сопряжения, включающей более двух виниленовых групп, сделан при исследовании спектров флуоресценции в *n*-парафинах при 77 К [80].

Исследовано влияние стерических факторов на оптические свойства ряда арилзамещенных бутадиена и гексатриена [81]. В отличие от дифенилбутадиена в молекулах соединений XI—XIII имеются пространственные затруднения:

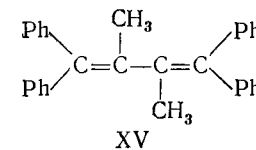
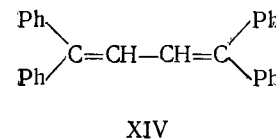


Поворот фенильного радикала по отношению к плоскости полиеновой цепи (XI) вызывает гипсохромный сдвиг в спектрах поглощения в гептане. У соединения XII этот эффект меньше, чем у XI, так как он частично нейтрализуется увеличением

цепи сопряженных связей вследствие введения дополнительного фенильного радикала.

Увеличение пространственных затруднений у XIII находит отражение в дальнейшем коротковолновом сдвиге максимума и уменьшении интенсивности поглощения. Квантовые выходы флуоресценции соединений XI—XIII (0,02—0,13) резко снижены по сравнению с таковым у дифенилбутадиена (0,31).

При переходе от дифенилбутадиена к тетрафенилбутадиену (XIV) значительно увеличивается цепь сопряжения и одновременно растут пространственные затруднения. Первый из этих факторов играет более важную роль, так как положение максимума поглощения не изменяется, а квантовый выход возрастает, достигая 0,43.



Наоборот, у диметилзамещенного тетрафенилбутадиена (XV) превалирует влияние пространственных затруднений. Метильные группы настолько искажают бутадиеновую цепь, что ее двойные связи оказываются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Максимум поглощения сдвигается в сторону коротких длин волн на 60 нм; более чем в два раза уменьшается молярный коэффициент экстинкции, люминесценция полностью исчезает.

С уменьшением степени копланарности молекул исчезает и колебательная структура спектров.

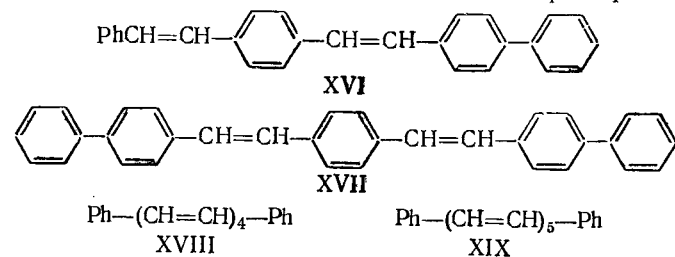
ДИАРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ 1,4-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Об интересе, который проявлен различными исследователями к 1,4-дистирилбензолу—наиболее простому по строению диарилзамещенному 1,4-дивинилбензола, интенсивно светящемуся в голубой области спектра, свидетельствует обилие методов его получения, в значительной мере общих для 1,2-диарилэтиленов.

Для спектров поглощения диарилзамещенных 1,4-дивинилбензола характерно наличие интенсивной с признаками колебательной структуры длинноволновой полосы в области 300—400 нм и одной или двух менее интенсивных полос в области 200—270 нм [18, 82].

Частоты чисто электронных переходов у них в связи с увеличением цепи сопряжения по сравнению с ν_{00} соответствующих диарилзамещенных этилена понижены. Энергия длинноволнового электронного перехода в молекуле 1,4-дистирилбензола ниже, чем в молекуле стильбена, на 4000 см⁻¹, т. е. наблюдается суммарный эффект снижения энергии $S_1^* \rightarrow S_0$ -перехода, обусловленный введением дополнительной стирильной группы.

У 1,4-дистирилбензола и дифенилгексатриена положения длинноволновых полос совпадают, так как ни у одного из них нет непосредственно связанных друг с другом ароматических колец. Однако при сравнении соединений XVI с дифенилтетраеном (XVIII) и XVII с дифенилдекапентаеном (XIX) смещение полос уже заметно, по-видимому, в результате поворота относительно друг друга ароматических ядер бифенила [74].



Спектр соединения с одним бифенилильным радикалом по положению максимума поглощения меньше отличается от спектра соответствующего дифенилполиена, чем спектр соединения с двумя радикалами бифенила.

Спектр люминесценции *транс-транс*-изомера 1,4-дистирилбензола в гексане при комнатной температуре имеет одну полосу со слабо выраженной колебательной структурой. Абсолютный квантовый выход у этого изомера по сравнению с η дифенилбутадиена и особенно стильбена резко увеличивается и достигает в диметилформамиде 0,78 [83].

В спектрах *цис-цис*- и *цис-транс*-1,4-дистирилбензолов по сравнению со спектром *транс-транс*-изомера отмечено гипсохромное смещение длинноволновой полосы, ослабление ее интенсивности и появление новых полос в области 270—280 нм [82].

Растворы *цис-цис*- и *цис-транс*-изомеров при облучении УФ-светом флуоресцируют, но их спектры идентичны спектрам *транс-транс*-изомера. Появление флуоресценции, по-видимому, связано с частичным превращением *цис-цис*- и *цис-транс*-изомеров в *транс-транс*-форму [74].

При замене фенильных радикалов у 1,4-дистирилбензола 4-бифенилильным, нафтильными и 9-антрильными радикалами, как и в ряду 1,2-диарилэтиленов, наблюдается батохромный сдвиг длинноволновой полосы, но у диарилзамещенных дивинилбензола этот эффект меньше. С увеличением цепи сопряжения влияние новых сопряженных связей на электронное состояние всей молекулы у диарилзамещенных 1,4-дивинилбензола уменьшается, как и в рядах полифенилов и диарилполиенов [74, 84].

В спектрах флуоресценции введение тех же радикалов вызывает длинноволновое смещение максимума на 20—60 нм. Квантовые выходы растворов соединений с бифенилильным или

нафтильными радикалами близки к квантовому выходу дистирилбензола [82].

У 9-антрилзамещенных 1,4-дивинилбензола люминесценция резко ослаблена. В их спектрах поглощения и люминесценции наблюдаются те же особенности, что и в спектрах диарилэтиленов с 9-антрильными радикалами.

При 77 К степень структурности спектров флуоресценции диарилзамещенных дивинилбензола в нормальных углеводородах в значительной степени зависит от строения арильных радикалов. Наиболее структурны спектры фенильных и 2-нафтильных замещенных [84].

Интересно, что спектры 4,4'-дистирилбифенила и 1,4-дистирилбензола, несмотря на удлинение цепи сопряжения, практически не различаются по положению максимумов поглощения и флуоресценции [85]. Возможно, и в этом случае определенную роль играет уменьшение степени копланарности молекулы при включении в нее неплоского бифенила.

Среди диарилзамещенных 1,4-дивинилбензола обнаружены оптические отбеливатели. Некоторые из них оказались эффективными люминесцентными составляющими дневных флуоресцентных пигментов и красок, используются в дозиметрии γ -полей, в лазерах с перестраиваемой частотой излучения, электрофлорных композициях, применяемых для создания электрохимических индикаторных схем, и в люминесцентных термоиндикаторах.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ СТИЛЬБЕНА И 1,4-ДИСТИРИЛБЕНЗОЛА

Исследование квазилинейчатых спектров поглощения и флуоресценции 4-галоген-, 4-алкокси-, 4-карбокси- и 4,4'-диметоксизамещенных стильбена показывает, что электронно-колебательные состояния этих соединений близки к состояниям стильбена [86]. Тем не менее заместители в *пара*-положении независимо от их электронной природы нарушают равномерное распределение электронной плотности в симметрично построенной молекуле стильбена. Вследствие этого молекулы монозамещенных стильбена поляризованы уже в основном состоянии, и в их спектрах поглощения и флуоресценции при комнатной температуре наблюдается батохромный эффект, возрастающий по мере усиления электронодонорного или электроноакцепторного влияния заместителей. В гептане батохромное смещение максимума длинноволновой полосы у 4-аминостильбена составляет 49, а у 4-нитростильбена 31 нм [87].

При введении электронодонорных заместителей интенсивность поглощения несколько увеличивается, но в общем, как и при введении электроноакцепторных заместителей, изменяется мало.

Абсолютный квантовый выход флуоресценции у всех монозамещенных невелик и только у хлорзамещенного стильбена в

гептане достигает 0,12 (у незамещенного *транс*-стильбена 0,04). Нитросоединение из-за тушащего действия нитрогруппы не флуоресцирует.

Введение в 4'-положение молекулы стильбена второго такого же заместителя мало сказывается на положении максимума длинноволновой полосы. Характерно в этом отношении влияние метоксигруппы. Максимум поглощения у 4,4'-диметоксистильбена по отношению к монометоксизамещенному сдвинут гипсохромно на 6 нм и практически совпадает с $\lambda_{\text{макс}}$ незамещенного стильбена. По-видимому, в данном случае сказывается более симметричное строение и, следовательно, более равномерное распределение электронной плотности у дизамещенного соединения по сравнению с монозамещенным.

Иное действие оказывают электронодонорные заместители на люминесцентные свойства 4,4'-дизамещенных стильбена. Квантовый выход резко повышается и достигает у 4,4'-диметоксистильбена 0,27, а у 4,4'-диаминостильбена — 0,45 вместо 0,03 у 4-метокси- и 4-аминозамещенных [88].

4-Диметиламино-4'-нитростильбен благодаря эффективному взаимодействию заместителей разной электронной природы флуоресцирует в оранжево-красной области спектра (максимумы поглощения и люминесценции в спектре соединения в бензоле лежат соответственно при 430 и 590 нм). Квантовый выход составляет 0,7 [89]. Время жизни флуоресценции этого соединения в бензоле и смеси последнего с циклогексаном более 1 нс [90].

Природа растворителя обычно мало влияет на положение максимума поглощения в спектре функциональных замещенных стильбена. Можно, однако, отметить случаи, когда это влияние оказывается весьма существенным. Максимум поглощения 4-диметиламиностильбена в этаноле лежит при 330 нм, в нитробензоле смещается до 428 нм, а в пиридине — до 450 нм.

Заместители в *пара*-положении фенильных радикалов 1,4-дистирилбензола независимо от их электронной природы вызывают батохромный эффект в спектре, но более слабый, чем в спектрах 4- и 4,4'-замещенных стильбена; нитрозамещенные дистирилбензола в отличие от таковых стильбена флуоресцируют [18, 83].

При переходе от растворов в гексане к растворам в толуоле и диметилформамиде (ДМФ) максимумы флуоресценции большинства функциональных замещенных 1,4-дистирилбензола смещаются батофлорно на 5—10 нм. У amino- и диметиламинозамещенных это смещение еще больше.

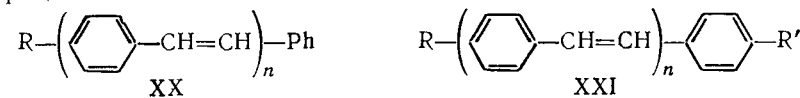
Заместители в *мета*-положении фенильных радикалов практически не влияют на электронные спектры поглощения.

По квантовому выходу замещенные 1,4-дистирилбензола мало отличаются от незамещенного углеводорода, за исключением менее интенсивно флуоресцирующих диметиламино- и нитрозамещенных.

Квантовый выход снижается при введении атомов хлора в *орто*-положения фенильных групп. В этом случае сказываются вызываемые заместителями пространственные препятствия [83]. Влияние пространственных затруднений на спектры поглощения и флуоресценции функциональных замещенных 1,4-дистирилбензола подробно рассмотрено в работе Хеллера [18]. Небольшие по объему заместители — метоксигруппы — в положениях 2 или 2' (6 или 6') вызывают длинноволновое смещение максимумов, а большие по размерам — метильная группа и атомы хлора в тех же положениях — нарушают плоскостное строение молекул, следствием чего является гипсохромный эффект.

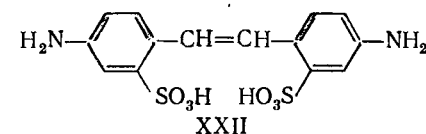
Увеличение стокова сдвига в спектрах 2-метил- и 2-хлорзамещенных 1,4-дистирилбензола, как и в случае соединений с 1-нафтильным и 9-антрильным радикалами, Хеллер объяснил изменением конфигурации их молекул в возбужденном состоянии.

В последние годы в связи с поиском новых оптических отбеливателей синтезировано большое число гетероциклических замещенных стильбена и 1,4-дистирилбензола. В качестве заместителей вводились триазольные, бензоксазольные и нафтоксазольные, 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазольные, 2-пиразолиновые и другие гетероциклические группировки. Среди описанных веществ — люминофоры несимметричного и симметричного строения (XX, XXI), содержащие один или два (одинаковых или разных) гетероциклических заместителя R*:



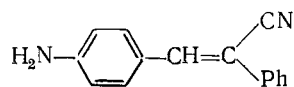
Обычно в ароматические ядра таких соединений вводят галогены, алкил- и алкокси-, амидные, сульфамидные, сульфалкильные и другие группы, придающие отбеливателям необходимые свойства. Некоторые из синтезированных в последнее время отбеливающих веществ этого ряда содержат цианогруппы, способствующие повышению отбеливающего эффекта [91], и сульфогруппы, сообщающие отбеливателям растворимость в водных средах [92].

Важным исходным соединением при получении оптических отбеливателей для текстильных материалов стала 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота (XXII). Люминофоры, полученные на ее основе, относятся к числу наиболее эффективных оптических отбеливателей (гл. 10):

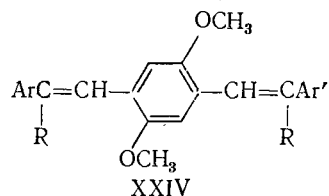


* Более подробно эти соединения рассмотрены в гл. 4 и 10.

Известны люминофоры с заместителями в виниленовых группах стильбена и 1,4-дистирилбензола (XXIII, XXIV).



XXIII



XXIV

Для каждого из них характерно согласованное действие электронодонорного и электроноакцепторного заместителей, обуславливающее значительный батофлорный эффект. Первое из этих соединений, светящееся в твердом состоянии в желтой области спектра, получают конденсацией *n*-аминобензальдегида с бензилцианидом в присутствии этилата натрия [93]. Соединения XXIV в качестве ароматического остатка содержат фенильный или α -нафтильный радикалы, а заместителем в виниленовом звене могут быть циан- или карбалкоксигруппы. В зависимости от характера заместителей в ароматических радикалах цвет свечения этих соединений в полистироле изменяется от зеленовато-желтого до желто-оранжевого [94].

К соединениям, не являющимся диарилэтиленами, но содержащим арилэтиленовую группировку, относятся люминофоры голубого свечения общей формулы $ArCH=CHNR_2$ (где Ar — замещенный или незамещенный фенильный радикал R — ароматический или алифатический радикал). Люминофоры этого типа рекомендуют получать взаимодействием ароматических или алифатических аминов с ароматическими замещенными этиленоксидами [95].

1,2- и 1,3-ДИСТИРИЛБЕНЗОЛЫ И ТРИАРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ 1,3,5-ТРИВИНИЛБЕНЗОЛА

1,2- и 1,3-Дистирилбензолы синтезированы из ксилентетраэтилфосфонатов и бензальдегида в присутствии метилата лития [90]. Известен синтез 1,3-дистирилбензола из соответствующего дезоксибензоина [59].

Для оценки влияния сопряжения между арилэтиленовыми фрагментами можно сравнить спектрально-люминесцентные характеристики изомерных дистирилбензолов с различным расположением стирильных групп в бензольном ядре (табл. 4).

Следствием укорочения цепи сопряжения у 1,2-изомера по сравнению с 1,4-изомером и, возможно, пространственных затруднений в молекулах 1,2-дистирилбензола является гипсо- и гипохромный* эффекты в спектрах поглощения, увеличение стоксова сдвига и уменьшение квантового выхода [82].

* Гипохромный эффект — снижение интенсивности поглощения (коэффициента молярной экстинкции).

Таблица 4. Спектрально-люминесцентные характеристики изомерных транс-транс-дистирилбензолов [82]

Изомеры	Поглощение		Люминесценция	
	$\lambda_{\text{макс}}$ в гексане, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс}}$ в гексане, нм	η в ДМФ
1,4-	232	1,62	405	0,78
	350	6,03		
1,3-	225	2,02	375	0,59
	298	5,50		
1,2-	225	1,82	405	0,40
	280	4,17		
	320	2,95		

Отсутствие сопряжения между заместителями у 1,3-изомера также приводит к гипохромному эффекту в электронных спектрах и снижению квантового выхода флуоресценции.

1,3-Дистирилбензол можно рассматривать как две структурные группировки стильбена с общим бензольным ядром. По положению максимума поглощения в нормальных углеводородах он очень близок к стильбену, но имеет аддитивно увеличенный коэффициент экстинкции. Максимум люминесценции раствора 1,3-дистирилбензола в гексане примерно на 30 нм смещен в длинноволновую область; квантовый выход значительно выше, чем у стильбена.

Те же закономерности обнаружены в электронных спектрах 1,3,5-тристирилбензола, у которого в π -электронную систему кроме ароматического ядра включены еще три, находящиеся в *meta*-положении друг к другу, стирильные группировки.

Спектр поглощения 1,3,5-тристирилбензола в толуоле очень близок к спектру стильбена, а коэффициент экстинкции в три раза больше. Подобное явление [96] отмечено и при сопоставлении спектров поглощения 1,3,5-трифенилбензола и бифенила. В обоих случаях в интенсивности поглощения обнаруживается аддитивность, характерная для спектров изолированных хромофоров.

Небольшой батохромный эффект, наблюдаемый при переходе от стильбена к 1,3-дистирилбензолу и далее к 1,3,5-тристирилбензолу, является результатом индуктивного влияния несопряженных арилэтиленовых группировок [97].

Известны симметричные триарилзамещенные 1,3,5-тривинилбензола [97] и соединения, в молекулы которых входят в различных комбинациях фенильные, нафтильные, 4-бифенильные и 9-антрильные радикалы. Те и другие синтезированы конденсацией бензол-трис-диэтилметилфосфоната с альдегидами в присутствии метилата натрия [97].

Для синтеза симметричных соединений к фосфонаткарбаниону, образуемому из фосфоната при взаимодействии с метилатом натрия, альдегиды прибавляют в один прием, а при синтезе несимметричных замещенных — в два

или три приема — в зависимости от числа разных арильных радикалов в молекулах этих веществ. Независимо от последовательности прибавления альдегидов всегда получают одни и те же соединения.

Реакция Хорнера во всех случаях, в том числе и при получении триарилзамещенных 1,3,5-тривинилбензола, стереоспецифична и приводит к образованию только *транс*-изомеров.

Тем же методом получены функциональные замещенные 1,3,5-тристирилбензола, содержащие в разных положениях стирильных остатков нитро-, метокси-, диметиламиногруппы или атомы хлора.

В УФ-спектрах триарилзамещенных 1,3,5-тривинилбензола, так же как в спектрах 1,3,5-тристирилбензола, наблюдается аддитивность коэффициентов экстинкции трех структурных группировок соответствующих диарилэтиленов.

Максимумы люминесценции растворов триарилзамещенных 1,3,5-тривинилбензола в толуоле лежат в пределах 390—480 нм, квантовые выходы сравнительно невелики и в зависимости от структуры арильных заместителей колеблются в пределах 0,1—0,38. Порошки флуоресцируют в более длинноволновой области ($\lambda_{\text{макс}} = 450\text{--}500$ нм) [99].

Среди различных триарилзамещенных 1,3,5-тривинилбензола к воздействию нефльтрованного УФ-света при комнатной температуре наименее устойчиво три(1-нафтил)-замещенное [100]. Интенсивность его свечения в дитолилметане через 30 мин уменьшается в два раза, а через 7 часов люминесценция полностью исчезает. Последовательное замещение 1-нафтильных радикалов фенильными, 2-нафтильными или 4-бифенилильными повышает устойчивость к УФ-свету.

Более устойчивы к УФ-лучам соединения с 9-антрильными радикалами. Возможно, их *транс-цис*-изомеризация затруднена пространственно, что объясняется объемистыми заместителями.

транс-транс-1,3-Дистирилбензол в бензольном растворе под влиянием УФ-света, по-видимому, после *транс-цис*-изомеризации превращается в бензохризен и дибензоантрацен [101]. Процесс фотоциклизации 1,3,5-тристирилбензола исследован качественно по изменениям спектра люминесценции его раствора в *n*-нонана при 77 К [97]. У облученного соединения спектр приобретает квазилинейчатую структуру, появляется фосфоресценция. Это свидетельствует об образовании полициклического углеводорода с более жестким молекулярным строением.

ω -Триарилзамещенные 1,2,4-тривинилбензола благодаря сопряжению между стирильными радикалами поглощают в более длинноволновой области, чем 1,3,5-изомеры. Спектр поглощения 1,2,4-тристирилбензола в толуоле является результатом наложения спектров 1,3- и 1,4-дистирилбензолов. Введение в молекулу 1,4-дистирилбензола третьего стирильного радикала практически не изменяет положения максимума длинноволновой полосы в спектре, но, вероятно, из-за пространственных препятствий снижается интенсивность поглощения [102]. Опубликованы краткие сведения о люминесценции этих соединений [103].

АРИЛАЦЕТИЛЕНЫ

Описаны электронные спектры фенилацетиленов [104] и дифенилацетиленов (толана) [68] в парафиновых углеводородах при 77 К. Спектр поглощения фенилацетиленов сходен со спектром стирола и обусловлен $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом, характерным для сопряженной системы, включающей тройную связь.

Небольшой гипсохромный сдвиг полосы $S_1^* \rightarrow S_0$ -перехода в спектре фенилацетиленов ($35\,526\text{ см}^{-1}$) по сравнению с ее положением в спектре стирола ($34\,760\text{ см}^{-1}$), возможно, связан с укорочением расстояния между углеродными атомами алифатической цепочки, влияющим на сопряжение.

Длинноволновая полоса поглощения фенилацетиленов в изопентане при 77 К разрешается на 18 полос, в спектре флуоресценции насчитывается 20 полос, причем O—O-полосы поглощения и флуоресценции малоинтенсивны.

Повышение жесткости скелета молекулы фенилацетиленов по сравнению со стиролом способствует появлению фосфоресценции ($\tau = 1,5$ с), в спектре которой отмечена интенсивная полоса $\nu_{00} = 25\,213\text{ см}^{-1}$.

Спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции толана при низких температурах также содержат большое число полос. Частота 2150 см^{-1} отнесена к валентному колебанию $C \equiv C$ -связи в возбужденном состоянии.

Спектры поглощения дифенилполиенов имеют более четко выраженную колебательную структуру, чем спектры дифенилполиенов. С удлинением полиеновой цепи они смещаются в сторону более длинных волн и в них появляются очень интенсивные коротковолновые полосы ($\epsilon = 133\,000$ у дифенилоктатетраина и $158\,000$ у дифенилдекапентаина). По положению длинноволновых полос дифенилполиены и дифенилполиины с одинаковым числом кратных связей сравнительно мало отличаются друг от друга, но интенсивность этих полос у дифенилполиенов меньше. Это свидетельствует о менее полном сопряжении в их молекулах [71, с. 118].

В спектре флуоресценции толана при 77 К, так же как и в спектре стильбена, наблюдается периодичность. Период в спектре стильбена составляет 1640 см^{-1} , а в спектре толана — 2232 см^{-1} . Эти значения совпадают с характеристическими частотами колебаний $C=C$ и $C \equiv C$. По-видимому, эти частоты относятся к колебаниям этиленового и ацетиленового «мостиков» между ароматическими ядрами [105].

Среди производных толана найдены оптически отбеливающие вещества (гл. 10). Монокристаллы толана применяют в сцинтилляционной технике (гл. 11).

В последнее время проявляют интерес к фенилэтинильным замещенным конденсированным ароматическим углеводородам линейного строения.

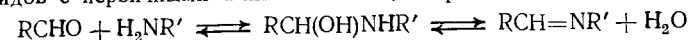
Для использования в перестраиваемых лазерах синтезируют

СОЕДИНЕНИЯ
С ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКОЙ C=N-ГРУППОЙ

К люминесцентным соединениям, содержащим экзоциклическую C=N-группу, относятся азометины и азины. C=N-Группу можно рассматривать как промежуточную между этиленовой C=C и азогруппой N=N. В ряду рассматриваемых соединений проявляются свойства, присущие диарилэтиленам и азосоединениям. В то же время асимметричность C=N-группы обуславливают наличие у этого класса соединений некоторых присущих только им специфических свойств.

Относительно простой синтез и возможность варьирования структуры азометинов путем различных комбинаций исходных альдегидов и аминов привлекли внимание исследователей к ним как к модельным соединениям, пригодным для изучения разнообразных зависимостей. Азометины нашли практическое применение в качестве люминофоров.

Наиболее распространенный метод получения азометинов — конденсация альдегидов с первичными аминами. Реакция протекает по схеме



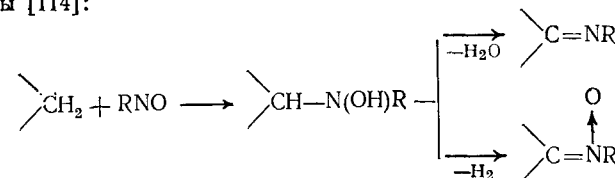
Вначале происходит присоединение амина к карбонильной группе подобно тому, как это имеет место при альдольной конденсации. Образующийся карбиноламин неустоек, легко теряет воду и переходит в азометин. Кордес и Дженк [110] показали, что реакции образования и гидролиза азометинов в водных растворах протекают по двухступенчатому механизму через карбиноламин, о чем свидетельствует наличие максимума на кривой зависимости pH — скорость реакции. В кислых средах лимитирующей стадией является образование карбиноламина, в нейтральных — дегидратация.

При исследовании скорости взаимодействия различных альдегидов с аминами показано, что быстрее всего реакция протекает с *o*-гидроксиальдегидами. Метилирование гидроксигруппы, перемещение ее в *para*-положение или замена электроноакцепторным заместителем, таким, как хлор или нитрогруппа, снижает скорость реакции. Это объясняется, видимо, наличием у образующихся азометинов внутримолекулярной водородной связи, повышающей их устойчивость [111, 112].

На скорость образования азометинов влияет основность амина. Чем более основан амин, тем легче проходит реакция. Ароматические амины по скорости их взаимодействия с салициловым альдегидом можно расположить в ряд: *p*-толуидин > *n*-изобутиламин > анилин > *o*-толуидин > *o*-изобутиламин > *n*-нитроанилин > *o*-нитроанилин. Как видно из приведенного ряда, на скорость реакции отрицательно влияют; по-видимому, не только электроноакцепторные заместители, но и стерические препятствия [113].

Существенно влияет на скорость реакции и растворитель. Так, взаимодействие салицилового альдегида с анилином легче всего протекает в бензольном спирте, труднее — в этаноле и еще труднее — в толуоле [113].

Второй путь получения азометинов — взаимодействие нитрозосоединений с веществами, содержащими активную метиленовую группу. В этом случае реакция протекает неоднозначно и наряду с азометинами могут образоваться нитроны [114]:

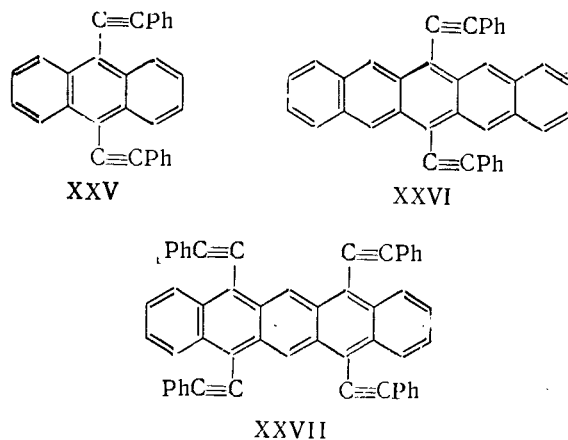


ваны и исследованы 1,4-ди- и 1,2,7-три(фенилэтинил)нафталины, у которых, согласно квантовомеханическим расчетам, можно предположить наличие генерационных свойств. Фенилэтинильный радикал в α -положении нафталинового ядра вызывает больший батохромный и батофлорный сдвиги в спектрах, чем в β -положении. Поэтому спектры поглощения и флуоресценции 1,4-ди(фенилэтинил)нафталина, так же как и спектр его генерированного излучения, смещены в сторону длинных волн (по сравнению со спектрами 1,2,7-тризамещенного нафталина) [106].

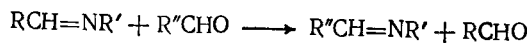
9,10-Ди(фенилэтинил)антрацен (XXV), используемый в хемилюминесцентных композициях (гл. 14), флуоресцирует в желто-зеленой области с квантовым выходом, близким к единице. Устойчив к кислородному тушению. Спектрально-люминесцентные свойства этого соединения и его различных замещенных исследованы в [107]. Интересно, что атомы хлора, обычно очень мало влияющие на окраску и цвет свечения ароматических соединений, будучи введенными в α -положения антраценового ядра 9,10-ди-(фенилэтинил)антрацена, вызывают значительные батохромный и батофлорный эффекты, возрастающие по мере увеличения числа атомов галогена.

Исходным соединением для получения 9,10-ди(фенилэтинил)антрацена служит антрахинон, который вводят в реакцию с фенилэтиниллитием. Продукт присоединения после гидролиза восстанавливают хлоридом олова(II) в уксуснокислой среде [108].

Ди- и тетрафенилэтинилзамещенные пентацена (XXVI, XXVII) флуоресцируют в ИК-области спектра [$\lambda_{\text{макс}}$ (XXVI) в бензоле составляет 680 и 730 нм, $\lambda_{\text{макс}}$ (XXVII) в 1,2,4-трихлорбензоле равны 740 и 790 нм] с небольшим квантовым выходом (XXVI — 0,26, XXVII — 0,08) [109]:



Известно получение азометиев дегидрированием аминов. В качестве дегидрирующих средств применяют серу, селен, амилдисульфид [115]. Нагревая азометин с альдегидом ($R''CHO$) с температурой кипения выше, чем у альдегида ($RCHO$), из которого получен азометин, можно заменить альдегидную компоненту, если проводить отгонку выделяющегося низкокнпящего альдегида:



Аналогичным образом, используя высококипящий амин, можно произвести замену аминной компоненты азометина [116].

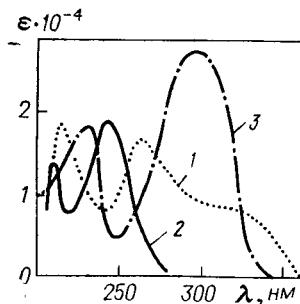
Азометины могут подвергаться обменной реакции и при взаимодействии друг с другом. Легкость, с которой протекают эти реакции, зависит от заместителей в альдегидной и аминной компонентах, от полярности растворителя и ряда других факторов. Способствует реакции протонирование части молекул азометиев [117] или присутствие в реакционной смеси четвертичных аммониевых солей.

Немаловажным фактором, определяющим возможность практического использования азометиев, является их устойчивость к гидролизу. В нейтральной среде, где вода выступает в качестве нуклеофильного и протонодонорного агента, стадией, определяющей скорость реакции, является гидратация азометина. Для *N*-(бензаль)анилина область наибольшей гидролитической устойчивости приходится на $pH=10\div 12$ [118], а для азометиев с внутримолекулярной водородной связью — анилов 2-гидрокси-1-нафталальдегида, салицилового альдегида и 2-тозиламинобензальдегида она смещается к меньшим значениям pH [119].

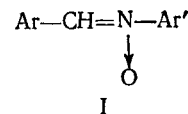
Спектры поглощения. В спектре поглощения бензальанилина и его замещенных наблюдаются по крайней мере три полосы (рис. 6). Самая коротковолновая с максимумом в области 210—230 нм (E_1 -полоса) обусловлена электронными переходами, за которые ответственны бензольные кольца (без переноса заряда). Положение полосы очень мало зависит от влияния заместителей [120, с. 72]. Вторая (E_2 -полоса) имеет максимум поглощения в области 250—290 нм. В зависимости от введенных заместителей она может смещаться в пределах 60 нм [121]. Считают, что E_2 -полоса обусловлена наложением двух электронных переходов. Первый из них связан с перемещением электронной плотности на азометиновый мостик из «альдегидного» ядра, второй — из «аминного» [120, с. 72]. Наиболее длинноволновая (K -полоса) является полосой переноса заряда из аминного ядра преимущественно на азометиновый мостик. Введение в *para*-положение этого ядра электронодонорных заместителей приводит к батохромному, а электроноакцепторных — к гипсохромному смещению K -полосы.

Измайльский и Смирнов [121] впервые высказали мысль, что в молекуле азометина кроме $\pi\pi$ -сопряжения может иметь место сопряжение неподеленной пары (*n*-электронов) азота с π -электронами аминного кольца (πn -сопряжение). Если двойная связь азометиновой группы является связующим звеном, участвующим в образовании единой π -электронной системы

Рис. 6. Спектры поглощения бензальанилина [123] и родственных соединений:
1 — $Ph-CH=N-Ph$; 2 — $Ph-CH=N-CH_3$; 3 — $Ph-CH=CH-Ph$.



молекулы, то согласно требованиям квантовой химии оба бензольных ядра должны находиться в одной плоскости. *n*-Электроны азота в образовании сопряженной системы не участвуют. Оптимальные условия для их сопряжения с π -электронами аминного ядра создаются в конформации, когда угол между плоскостями аминного и альдегидного ядер в результате поворота вокруг оси $N-As$ равен 90° . Позднее на основании теоретических расчетов и экспериментальных данных было показано [120, с. 72; 122], что этот угол лежит между 0 и 90° . Низкая интенсивность K -полосы азометиев по сравнению с аналогичной полосой соответствующих стильбенов и азобензолов была объяснена неплоским строением азометиев [123]. В работах [120, с. 72; 124] предложено оценивать угол поворота в зависимости от интенсивности K -полосы, используя для этого формулу Брауде: $\cos^2 \theta = \epsilon/\epsilon_0$ (где ϵ и ϵ_0 — молярные коэффициенты экстинкции азометина и π -изоэлектронного ему соединения с заведомо плоской конфигурацией). В качестве последнего могут быть использованы 2-арилбензазолы [124, 125], стильбены [120, с. 96] или нитроны (I) [120, с. 72], в молекулах которых *n*-электроны участвуют в семиполярной связи с кислородом, что исключает эффект конкурентного сопряжения и приводит почти к полному $\pi\pi$ -сопряжению:



По данным квантовомеханических расчетов, для молекулы бензальанилина существуют две стабильные конфигурации: неплоские конформации *цис*- и *транс*-форм с $\varphi=253^\circ$, $\theta=\gamma=90^\circ$ и $\varphi=117^\circ$, $\theta=90^\circ$, $\gamma=53^\circ$ соответственно (φ — угол $-C=N-Ph$, θ и γ — углы поворота бензольных колец вокруг связей с атомами N и C). Энергия, необходимая для перевода *транс*-изомера в копланарное состояние, составляет примерно 29,4 кДж/моль [126]. Рентгеноструктурный анализ также подтверждает неплоскую конфигурацию ряда азометиев [127].

Заметное влияние на планарность молекул, а следовательно, и на спектры поглощения оказывает усложнение структуры альдегидной компоненты азометиев. Из [128] следует, что увеличение числа конденсированных ядер в этой части молекулы приводит к «уплощению» системы.

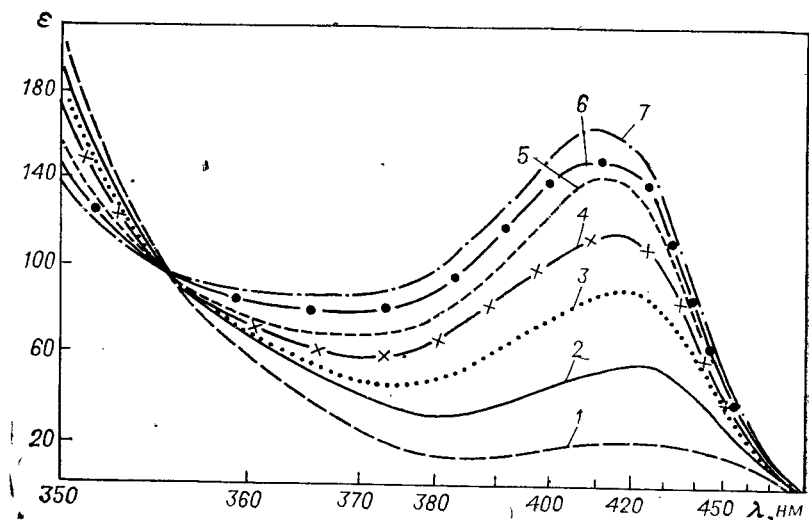
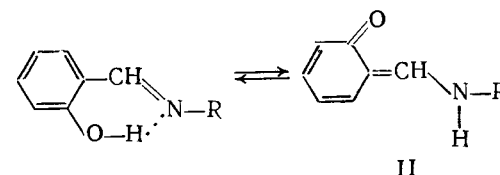


Рис. 7. Зависимость интенсивности длинноволновой полосы поглощения N-(2-тозиламиноэтил)бензиламина от содержания метанола в смеси с дихлорэтаном:

1 — 0; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 50; 5 — 70; 6 — 90; 7 — 100% (об.)

В спектрах поглощения некоторых азометинов с внутримолекулярной водородной связью наряду с указанными полосами наблюдается малоинтенсивная полоса в области 420—480 нм. Однако проявляется она далеко не во всех случаях. Так, у салицилальанилина эта полоса наблюдается в метанольном растворе, но отсутствует в растворах углеводородов [125]. У анилов 1,2-, 2,1-гидрокси-нафтаальдегидов [125, 129] и 3-гидрокси-бензофуран-2-альдегида [130], так же как и у салицилалкилиминов [129, 131—133], вероятность появления этой полосы резко возрастает, и в спектрах поглощения 1,2- и 2,1-гидрокси-нафталалкилиминов она наблюдается уже в неполярных растворителях. Ее интенсивность увеличивается с ростом протондонорных свойств растворителя, что хорошо видно на примере растворов 2-тозиламиноэтилбензиламина в дихлорэтане, содержащих различное количество метанола (рис. 7) [134]. Вопрос о природе этой полосы долгое время оставался дискуссионным. Ее происхождение приписывали $n \rightarrow \pi^*$ -переходу [120, с. 112; 125], переносу заряда в цвиттер-ионе [131] или в форме с разрушенной внутримолекулярной водородной связью [132]. На основании сопоставления данных по ЯМР- и УФ-спектроскопии, проведенного Дудеком [135], наличия изобестической точки на семействе кривых, полученных при постепенном увеличении протондонорной силы растворителя [134], а также квантовомеханических расчетов [133] длинноволновая полоса в спектрах соединений с внутримолекулярной водородной связью

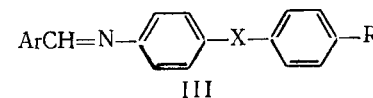
была отнесена к поглощению хиноидного таутомера II [129, 136]:



Смещению равновесия в сторону образования хиноидной формы способствует повышение основности азота азометиновой группы, что достигается введением в N-фенильное кольцо электронодонорных заместителей или заменой этого кольца алкильным радикалом.

Влияние температуры на положение бензоидно-хиноидного равновесия у азометинов с внутримолекулярной водородной связью зависит от относительной устойчивости таутомерных форм. Если более устойчива хиноидная форма, охлаждение раствора до 77 К в неполярных растворителях приводит к смещению равновесия в сторону хиноидного таутомера (повышается интенсивность длинноволновой полосы поглощения) [136, 137]. Если же более устойчива бензоидная форма, интенсивность хиноидной полосы с понижением температуры снижается. Так, салицилальанилин и некоторые его замещенные в растворе углеводородов при 77 К существуют только в бензоидной форме [138, с. 126]. Полоса, характерная для хиноидной структуры, при этой температуре не наблюдается даже в метаноле. Добавление к раствору салицилальанилина в углеводороде органической кислоты приводит к появлению в спектре при 77 К полосы поглощения в области 400—480 нм [139], аналогичной полосе, возникающей в растворе метанола при комнатной температуре.

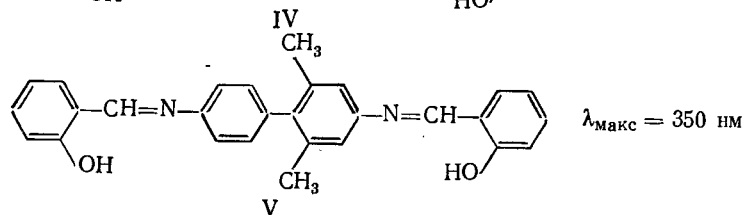
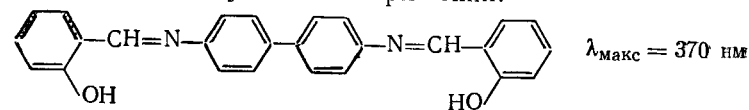
При усложнении аминного фрагмента азометинов (III, где $X = n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, O, S, NH, CO, CH=CH, N=N и др., R=H, NO₂) K-полоса претерпевает ряд изменений [120, с. 180; 138, с. 110].



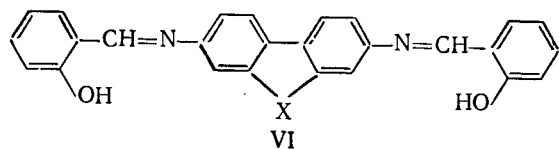
Появление третьего бензольного ядра в молекулах бензальпроизводных ($\text{Ar} = \text{Ph}$, $X = \text{C}_6\text{H}_4$) приводит к заметному bathochromному сдвигу; интенсивность поглощения по мере удлинения цепи сопряжения увеличивается. Включение в цепь сопряжения этиленового мостика или азогруппы приводит к такому же эффекту. При этом этиленовая группа сильнее влияет на интенсивность поглощения, а азогруппа — на bathochromный сдвиг.

Разделение бензольных ядер в остатке дифенила метиленовым мостиком вызывает гипсохромный сдвиг *K*-полосы. Интенсивность поглощения понижается. Замена метиленового мостика атомами кислорода или серы сопровождается небольшим батохромным эффектом, обусловленным электронодонорными свойствами кислорода и серы. Аналогичный, но более сильный эффект оказывает замена метиленового мостика на группу NH. При наличии нитрогруппы в аминной части молекул азометинов, которые содержат мостики, прерывающие сопряжение (O, S, NH, CO, CH₂), возникает электронное взаимодействие мостиковой группировки с альдегидной частью молекулы, которое ослабляется или усиливается взаимодействием тех же мостиков с нитрогруппой.

Спектральные свойства бисазометинов различного строения в ДМФ исследованы в серии работ Красовицкого с сотр., суммированных в обзоре [120, с. 21]. Удвоение молекулы салицилаланилина (IV) приводит к существенному батохромному сдвигу *K*-полосы, что свидетельствует о значительном электронном взаимодействии между двумя хромоформными системами, включенными в единую цепь сопряжения:



Введение двух (V) или даже одной метильной группы в *орто*-положение к бифенильной связи вызывает в спектре из-за пространственных затруднений гипсохромный сдвиг и уменьшение интенсивности поглощения [140]. В то же время бисазометины из 2,7-диаминофлуорена (VI, X=CH₂), у которого центральная часть молекулы фиксирована в одной плоскости третьим (пятичленным) циклом, поглощают в более длинноволновой области и более интенсивно, чем бисазометины — производные бензидина:

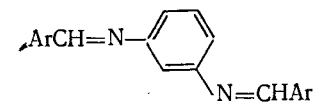
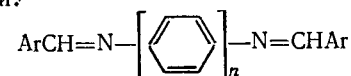


Электронный характер группировки X, замыкающей новое кольцо, значительно влияет на спектр поглощения: электроноакцепторные группировки, например карбонильная группа,

снижают интенсивность поглощения и смещают максимум *K*-полосы в сторону коротких волн.

Гипсохромный и гипсохромный эффекты наблюдаются при введении между азометиновыми системами в молекулу IV метиленовой группы, прерывающей цепь сопряжения. Атомы кислорода и серы, разделяющие эти системы, вызывают аналогичные эффекты, но проявляющиеся в меньшей степени из-за электронодонорного влияния «мостика». При введении NH-группы — мостика с еще более сильными электронодонорными свойствами — гипсохромный эффект, связанный с разрывом цепи сопряжения, полностью перекрывается батохромным эффектом от мостиковой группировки [120, с. 21].

Интересно сравнить спектры поглощения соединений VII с различным числом ядер между азометиновыми группировками:

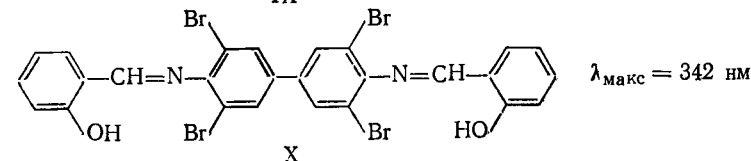
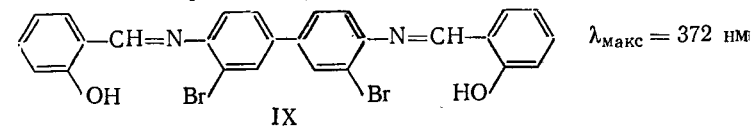


Увеличение числа бензольных колец в молекулах 2-гидрокси-1-нафталальпроизводных ($n=1\div 3$) приводит к гипсохромному эффекту, свидетельствующему об ослаблении взаимодействия между хромоформными системами. Возможные причины этого явления рассмотрены в гл. 4.

О значении сопряжения между азометиновыми группировками у соединений VII ($n=1$) можно судить, сравнивая их спектры поглощения со спектрами аналогичных производных *m*-фенилендиамин (VIII), у которых атомы азота не сопряжены между собой.

K-Полоса в спектре *m*-салицилальпроизводного значительно смещена в коротковолновую область и по положению максимума близка к спектру салицилаланилина [141]. Аналогичная картина наблюдается в спектрах бисазометинов VII и VIII, содержащих в *пара*-положении альдегидных составляющих электронодонорные заместители OCH₃, NH₂, N(CH₃)₂ [142].

Влияние пространственных затруднений в азометинах можно также проследить, сопоставляя спектры дисалицилальпроизводных 3,3'-дибром- (IX) и 3,3',5,5'-тетрабромбензидинов (X):



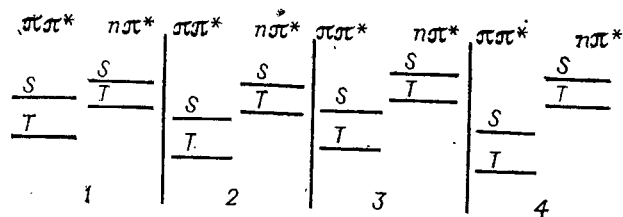


Рис. 8. Схема относительного расположения уровней в молекулах бензальанилина (1), азометинов с электронодонорными заместителями (2), протонированных азометинов (3), азометинов с внутримолекулярной водородной связью (4).

Стерические препятствия у тетрабромпроизводного (X) ослабляют электронное взаимодействие между аминным и альдегидным ароматическими ядрами, что обуславливает гипсохромный сдвиг и гипохромный эффект в спектре [143].

Спектры люминесценции. Основным структурным фактором, определяющим люминесцентные свойства азометинов, является наличие у них $-\text{CH}=\text{N}$ -групп с неподеленной парой электронов на атоме азота.

Бензальанилин не флуоресцирует ни в кристаллическом состоянии, ни в растворах при комнатной или минусовых температурах.

Безызлучательным переходом, значительно превышающим по скорости флуоресценцию, является интеркомбинационная конверсия ($S_1^* \rightarrow T_1^*$) [144], индуцированная изменением структуры в возбужденном S_1^* -состоянии [145], а именно локализацией низшего электронного перехода на N-фенильном фрагменте, крутильными и деформационными колебаниями в этом фрагменте и взаимодействием n -электронов азота $-\text{CH}=\text{N}$ -группы с π -электронами аминного ядра [146]. Фиксация этого ядра путем образования дополнительного цикла (2-фенилбензоксазол, 2-фенилбензимидазол и др.) [147] или введение в альдегидную компоненту азометинов электронодонорных заместителей, особенно согласованно влияющих заместителей (электронодонорного — в альдегидное кольцо, электроноакцепторного — в аминное) [148], а также кватернизация азота азометиновой группы [149] резко уменьшает вероятность интеркомбинационной конверсии и приводят к возникновению флуоресценции (рис. 8).

Интенсивность люминесценции определяется степенью сопряжения вдоль всей молекулы и растет по мере усиления донорно-акцепторного взаимодействия заместителей. Так, азометины, содержащие в альдегидной компоненте n -диметиламино-группу, а в аминной — n -дифторметилсульфонильную или трифторметилсульфонильную группу, люминесцируют в растворах уже при комнатной температуре [17].

Следует, однако, отметить, что молекулы азометинов не имеют такой жесткости, как 2-фенилбензазолы, и потому флуо-

ресценцию чаще всего можно наблюдать лишь в кристаллическом состоянии или в твердом растворе, где молекула фиксирована.

При замещении водорода гидроксильной группы у анилов салицилового альдегида литием, натрием или тетраэтиламмонием образуются соединения, у которых эффект заместителя настолько велик, что они обладают интенсивной флуоресценцией в растворе диметилсульфоксида при комнатной температуре [150]. Было показано, что флуоресцентная форма этих соединений образуется в S_1^* -состоянии в результате синхронного процесса переноса протона и поворота альдегидного ядра на некоторый угол ($\sim 45^\circ$) [151]. Такая акопланарная форма обладает биполярноподобной структурой, что согласуется с результатами работы [152]. Подавляющее большинство азометинов с внутримолекулярной водородной связью (производные *o*-гидрокси- [153], *o*-хлорацетиламино- [154], и *o*-тозиламинобензальдегидов [155]) обладает флуоресценцией в кристаллическом состоянии или в замороженных растворах.

На рис. 8 показано взаимное расположение $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -уровней в зависимости от характера влияния заместителей в азометинах и наличия внутримолекулярной водородной связи. Дополнительным подтверждением правильности предлагаемого нами объяснения является характер влияния заместителей на интенсивность флуоресценции замороженных растворов салицилаль- и *o*-тозиламинобензальанилинов [138, с. 121]. Нарушение копланарности, вызываемое введением *o*-метильных групп в «аминный» фрагмент, приводит к увеличению $\pi\pi$ -сопряжения, а следовательно, к ослаблению внутримолекулярной водородной связи. В результате снижается интенсивность флуоресценции. В противоположном направлении влияет введение в N-фенильное кольцо электронодонорных заместителей CH_3O , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Чем больше доля участия неподеленной пары электронов азота азометиновой группы в водородной связи, тем выше интенсивность флуоресценции [156]. Введение в альдегидный фрагмент, в *para*-положение к протонодонорной группе, заместителей, способствующих упрочению водородной связи, приводит к росту интенсивности флуоресценции [157].

Удлинение цепи конъюгации в «аминной» части молекул салицилальанилинов при замене N-фенильного остатка n -бифенилильным, n -терфенилильным и др., и «удвоение» молекул (бисазометины) вызывают длинноволновое смещение максимумов флуоресценции и поглощения. Пространственные затруднения между ядрами в бифениле, разобщение азометиновых систем мостиками, прерывающими цепь сопряжения, *meta*-расположение азометиновых групп в центральном ароматическом ядре [120, с. 21] вызывают противоположный эффект: максимумы флуоресценции сдвигаются в коротковолновую область спектра. Структурные изменения в молекулах моно- и бисазометинов в значительно меньшей степени сказываются на

спектрах люминесценции салицилальпроизводных, чем на спектрах 2-гидрокси-1-нафтальпроизводных. Последние более устойчивы к УФ-лучам, чем соответствующие салицилальпроизводные [120, с. 21; 158].

Существенным фактором, влияющим на люминесценцию азометинов, является среда. Как уже отмечалось, растворы салицилальпроизводных ароматических аминов при комнатной температуре не флуоресцируют. С понижением температуры флуоресценция появляется. В замороженных растворах она зависит от природы растворителя [159]. Фос, изучавший люминесцентные свойства 2-гидрокси-1-нафтальанилинов, связывает возникновение флуоресценции при низких температурах с повышением вязкости раствора. В то же время есть данные [160], что салицилальалкилимины способны люминесцировать в растворах и при комнатной температуре, если концентрация раствора достаточно велика.

Внутримолекулярная водородная связь обуславливает специфику люминесцентных свойств салицилальанилинов и родственных им соединений. Эти азометины обладают аномально большим стоксовым сдвигом (200 нм против обычных 50—70 нм). Некоторые исследователи даже высказали предположение, что излучение *o*-гидроксиазометинов является фосфоресценцией [138, с. 126]. Но время жизни возбужденного состояния ($\tau = 2 \cdot 10^{-9}$ с) свидетельствует о том, что мы имеем дело с флуоресценцией. Чем же вызваны такие большие энергетические потери? Единой точки зрения на этот счет нет, но все данные указывают на то, что в возбужденном состоянии молекула претерпевает структурные изменения, приводящие к заметному снижению возбужденного уровня, с которого происходит испускание.

По мнению большинства, флуоресцирует форма с перемещенным протоном. Это подтверждается тем, что в возбужденном состоянии кислотность ароматических гидрокси- и аминоксоединений повышается на 6—8 единиц pH. Такое изменение, безусловно, способствует перемещению протона. Однако в вопросе о том, какова структура с перемещенным протоном, мнения расходятся. Некоторые полагают, что при перемещении протона образуется хиноидная структура. В частности, в работе [161] утверждается, что за флуоресценцию с аномально большим стоксовым сдвигом ответственна *цис*-хиноидная форма. Авторы работы [162] считают, что за флуоресценцию ответственна короткоживущая промежуточная ионная форма — амбидентный ион, образующийся в результате отрыва протона в возбужденном состоянии и переноса его на растворитель.

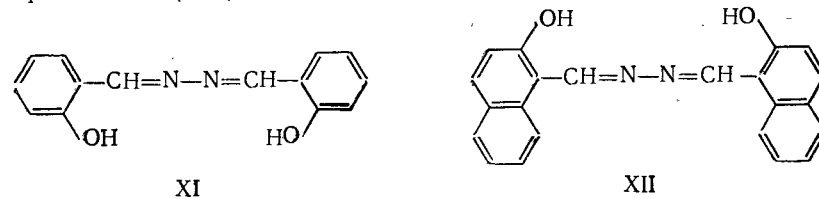
В работах Нурмухаметова с сотр. [152, 163] высказана мысль, что в возбужденном состоянии соединения с внутримолекулярной ВС, обладающие аномально большим стоксовым сдвигом, образуют биполярный ион. При этом имеют место две последовательные фотохимические реакции: отрыв протона от

протонодонорной группы (в результате повышается энергия верхней заполненной орбитали) и протонирование протоноакцепторной группы (снижается энергия нижней свободной орбитали).

На наш взгляд, правильнее говорить, по-видимому, о некоторой промежуточной форме. При поглощении кванта света в молекуле прежде всего происходит перенос заряда, увеличивающий протонную подвижность водорода протонодонорной группы. В соответствии с новым распределением электронной плотности усиливается диполь-дипольное взаимодействие протонодонорной и протоноакцепторной группировок. Одновременно начинается перемещение водорода вдоль координаты внутримолекулярной водородной связи по направлению к протоноакцепторной группе. Это смещение вызывает дальнейшую поляризацию системы, что позволяет говорить о биполярноподобной структуре. В то же время увеличение полярности структуры вызывает повышение кратности связи протонодонорной группы с бензольным кольцом, т. е. можно говорить о «хиноидизации» молекулы. Другими словами, мы имеем дело с некоторой промежуточной структурой, в которой возникла более прочная водородная связь. Такой же точки зрения придерживаются авторы [164], полагающие, что теоретически возможен лишь частичный перенос протона, отвечающий наиболее прочной водородной связи.

Ряд азометинов рекомендован в качестве люминофоров (салицилаль-*n*-нитроанилин, салицилаль-*n*-аминобензойная кислота и ее эфиры и другие анилы салицилового и 2-гидрокси-1-нафтольного альдегидов).

Практическое применение получили азины с внутримолекулярной водородной связью. Одними из первых органических люминофоров стали салицилальазин (XI) и 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафтальазин (XII):



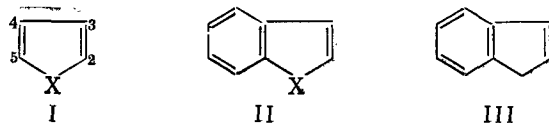
Общим методом получения азинов является конденсация альдегидов с гидразином.

2,2'-Дигидрокси-1,1'-нафтальазин применяют в составе дневных флуоресцентных пигментов. Салицилальазин используют при изготовлении люминесцентных почтовых марок. Некоторые азины служат промежуточными продуктами при получении 1,2-диарилэтиленов (см. гл. 2).

ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ФУРАН, ТИОФЕН, ПИРРОЛ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Фуран, тиофен и пиррол (I, X=O, S, NH) обладают в значительной степени ароматическим характером вследствие делокализации четырех π -электронов атомов углерода и двух спаренных электронов гетероатома. При этом фуран, содержащий наиболее электроотрицательный гетероатом, наименее ароматичен:



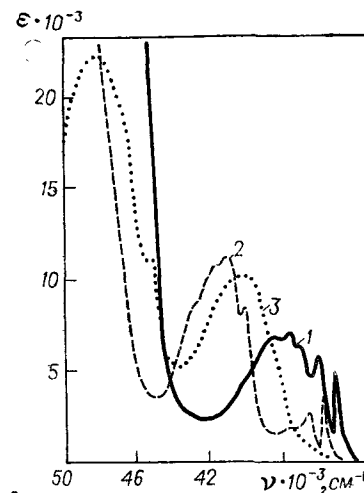
Люминесценция незамещенных пятичленных гетероциклов не обнаружена, что обусловлено в первую очередь малой величиной π -системы. Изучая электронные спектры поглощения пятичленных гетероциклов, авторы работы [165] в зависимости от ароматичности системы разделяют их на две группы. Одна из них имеет спектры, подобные спектру фурана, другая — спектру циклопентадиена. Наиболее длинноволновая малоинтенсивная полоса в спектрах пиррола, фурана и тиофена обусловлена, по мнению этих исследователей, примесями, а длинноволновый максимум на интенсивной полосе является следствием $n \rightarrow \pi^*$ -перехода.

Спектры всех трех гетероциклов в циклогексане очень близки по положению максимумов поглощения (323—325 нм) и мало различаются по коэффициенту экстинкции (26 200—34 000).

Введение в пятичленные гетероциклы арильных заместителей вызывает появление флуоресценции. Так, 2,5-дифенилфуран обладает интенсивной голубой флуоресценцией. В работах [166, 167] рассмотрены спектрально-люминесцентные и сцинтилляционные свойства 2,5-диарилфуранов. Авторы [167] утверждают, что сцинтилляционная эффективность дифенил-, дитоллил-, диксиллил-, и ди-(*n*-феноксифенил)фуранов не ниже эффективности широко применяющегося для этих целей *n*-терфенила. 2,5-Диарилзамещенные пятичленные гетероциклы можно рассматривать как аналоги 1,4-диарилбутadiensов, у которых бутadiensовая цепь замкнута в цикл с помощью атомов O, S или NH-группы. Образование цикла значительно повышает светостойкость соединений, так как исключается возможность *цис-транс*-изомеризации.

Повышенная устойчивость к свету люминофоров, содержащих пятичленные гетероциклы, позволила использовать их в качестве оптических отбеливателей. Так, 3-ацетил-2,5-дифенил-

Рис. 9. УФ-спектры поглощения индола (1), бензофурана (2) и индена (3) в гексане [169].



тиофен, 2,5-дифенилтиофен, 2,5-дифенилфуран, 2,5-дифенилпиррол рекомендованы в качестве оптических отбеливателей для полиэтилена, полипропилена и полистирола [168]. К числу эффективных отбеливателей относятся 2,5-бис(азолил)- и 2,5-арилазолилзамещенные фурана и тиофена и продукты кватернизации некоторых из них (гл. 10).

Значительное число работ посвящено спектроскопии систем, в которых пятичленный гетероцикл конденсирован с бензольным кольцом, — бензофурану, бензотиофену и индолу (II, X=O, S, NH).

Эти соединения также поглощают в УФ-области спектра (рис. 9). Автор работы [169], сопоставляя их спектры поглощения со спектром поглощения индена (III), отнес наиболее длинноволновую полосу пятичленных бензгетероциклов к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. Так же как и в бензоле, в индене в соответствии с правилом пар он запрещен. Однако этот запрет не распространяется на бензофуран, индол, бензотиофен. Главный эффект от замены метиленовой группы индена (III) на гетероатом — увеличение интенсивности длинноволнового перехода. Вторая полоса индена и всех рассматриваемых здесь гетероциклов очень отчетлива. Внутри рассматриваемого ряда при переходе от индола к бензофурану спектр становится более структурным.

Спектроскопии 2-фенилindenа и его гетероциклических аналогов посвящена работа [170]. Эти системы рассматривают как π -изоэлектронные *транс*-стильбену, при этом этиленовый мостик жестко фиксирован в пятичленном цикле. Гетероатом оказывает заметное влияние на положение максимума поглощения, смещая его в сторону коротких длин волн при переходе от 2-фенилindenа к 2-фенилбензофурану и далее к 2-фенилбензотиофену. Одновременно с гипсохромным смещением в спектре 2-фенилбензотиофена наблюдается гипохромный эффект.

Жесткая фиксация этиленового мостика включением его в гетероцикл приводит к уменьшению вероятности безызлучательной траты поглощенной энергии. Это проявляется в резком возрастании интенсивности флуоресценции рассматриваемых систем по сравнению с наблюдаемой в стильбене. Исключение составляет 2-фенилбензотиофен, на свойствах которого сильно сказывается влияние электронного строения серы. Снижение интенсивности поглощения длинноволновой полосы у этого со-

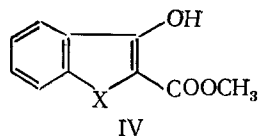
Таблица 5. Спектрально-люминесцентные свойства 2-фенилиндена и его гетероциклических аналогов [170]

Соединение	Поглощение в метаноле $\lambda_{\text{макс}}$, нм	Флуоресценция в толуоле	
		$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$V_{\text{отн}}$
транс-Стильбен	308	355	7
2-Фенилинден	313	362	99
2-Фенилиндол	308	364	96
2-Фенилбензофуран	303	345	100
2-Фенилбензотиофен	298	351	11
2-Фенилбензотиофендиоксид	333	417	100

единения указывает на то, что после поглощения кванта света его молекула дольше пребывает в возбужденном состоянии. Это облегчает многочисленные столкновения с невозбужденными молекулами и способствует безызлучательной дезактивации. Локализация неподеленной пары электронов серы при окислении 2-фенилбензотиофена в 2-фенилбензотиофендиоксид вызывает резкое увеличение интенсивности флуоресценции (табл. 5) [170, 171].

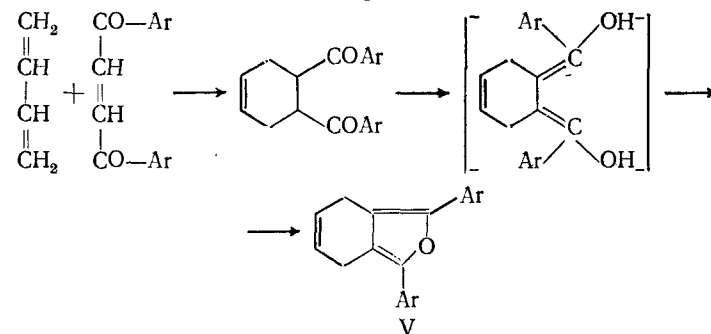
Значительное число работ посвящено флуоресцентным свойствам индола и его производных. Это объясняется тем, что многие производные индола являются природными соединениями, идентифицировать которые можно лишь благодаря их способности флуоресцировать. Так, в работе [172] исследована относительная интенсивность флуоресценции 3- и 5-замещенных индола: индол-3-карбоновой кислоты, индоллил-3-уксусной кислоты, триптамина, триптофана, 5-метилтриптофана и др. Изучая спектры флуоресценции, квантовые выходы и времена жизни в возбужденном состоянии 5-гидрокситриптамина и других 5-гидроксииндолов, Чен [173] пришел к выводу, что наблюдаемая у этих соединений зеленая флуоресценция обусловлена протонированием иминогруппы гетероцикла. Исследовано влияние температуры и растворителей на интенсивность свечения индола и ряда его замещенных [174, 175].

Флуоресцентные свойства гетероциклических соединений типа IV ($X=O, S, NH$) зависят не от природы гетероатома, а от прочности внутримолекулярной водородной связи, обусловленной взаимодействием гидроксигруппы и карбонильной группы [176].

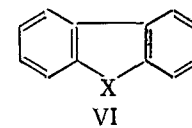


Высокий квантовый выход производных бензофурана позволил использовать некоторые из них в качестве оптических отбеливателей. 1,3-Диарил-4,7-дигидроизобензофураны (V) при-

меняют как флуоресцентные красители для минеральных масел. Для их получения 1,2-диарилэтилены вводят в реакцию с бутadiеном и его производными и образующиеся 4,5-диарилциклогексены подвергают дегидратации:



Системы, в которых пятичленный гетероцикл конденсирован с двумя бензольными ядрами, — дибензофуран, дибензотиофен, карбазол и их углеводородный аналог флуорен (VI, $X=O, S, NH, CH_2$) π -изоэлектронны бифенилу:

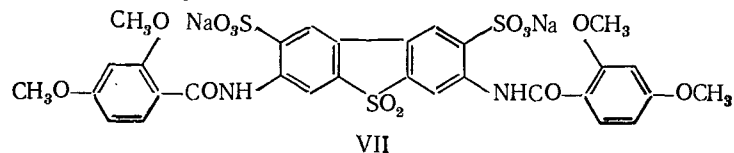


Известно, что у бифенила бензольные ядра расположены не в одной плоскости, а под некоторым углом друг к другу. Увеличение копланарности молекулы путем фиксации бензольных колец дополнительным пятичленным циклом приводит к тому, что спектры становятся более структурными, суживаются и смещаются в длинноволновую область. Интенсивность поглощения возрастает. Увеличение жесткости системы ведет одновременно к уменьшению стоксова сдвига и батофлорному смещению. Резко возрастает и интенсивность флуоресценции, увеличиваясь в ряду: бифенил < карбазол < дибензофуран < флуорен. Квантовомеханическими расчетами молекул карбазола, дибензофурана и флуорена показано, что самую низкую энергию синглет-синглетного перехода имеет карбазол. Дибензофуран занимает промежуточное положение. Наиболее высокая энергия у флуорена [177].

Несколько ранее [7, с. 159] был сделан вывод о том, что гетероатом оказывает влияние на энергию переходов, но характер этого влияния на разные переходы различен. Понижение энергии $S_0 \rightarrow S_1^*$ -перехода в ряду флуорен > дибензофуран > дибензотиофен > карбазол связано с появлением более высоко лежащей заполненной молекулярной орбитали, возникающей в результате взаимодействия $2p_z$ -электронов неподеленной пары гетероатома с π -электронами системы.

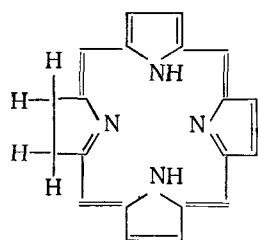
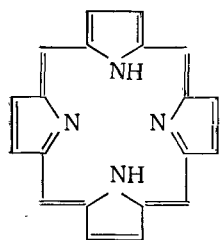
Одновременно влияние гетероатома проявляется в существенном уменьшении синглет-триплетного расщепления (у флуорена $\nu_{S_1^*T} = 9500$, у дибензофурана — 8500, у дибензотиофена — 6000 и у карбазола — 5000 см^{-1}). Введение атома азота (и особенно серы) заметно увеличивает вероятность $S_1^* \rightarrow T$ -конверсии. Это приводит к увеличению отношения $\eta_{\text{фосф}}/\eta_{\text{фл}}$ у дибензотиофена в замороженных растворах и снижению интенсивности флуоресценции растворов при комнатной температуре. Указанная зависимость наглядно видна из данных [178]. Квантовый выход флуоресценции для дибензофурана равен 0,31. Значительная интенсивность флуоресценции присуща не только самому дибензофурану, но и его 3-замещенным, содержащим различные ароматические и гетероциклические заместители.

Квантовый выход дибензотиофена очень мал, а дибензоселенофен практически не люминесцирует. Окисление дибензотиофена до дибензотиофендиоксида, как и в рассмотренном выше случае для 2-фенилбензотиофена, повышает квантовый выход. Соединение VII, содержащее группировку дибензотиофендиоксида, используется как оптический отбеливатель



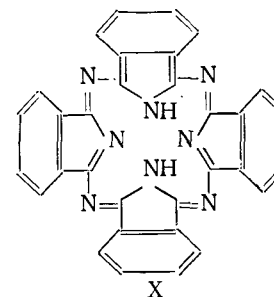
Важной группой люминесцентных производных пиррола являются порфин (VIII) и его производные — порфирины. Эти соединения не нашли применения как люминофоры, но исследование их люминесценции полезно для установления связи между химическим строением и спектрально-люминесцентными свойствами сложных сопряженных систем.

Замещение атомов водорода пиррольных колец и метиновых мостиков порфина различными органическими радикалами дает собственно порфирины. Гидрирование пиррольных колец приводит к гидропорфинам, простейшим из которых является незамещенный хлорин — дигидропорфин (IX):



При замене мостиковых СН-групп атомами азота получают азапорфирины. Тетрабензотетразапорфин (X) известен под

названием фталоцианин. Его внутрикомплексные соединения с металлами, замещающими атомы водорода иминогрупп, находят широкое применение в качестве светопрочных пигментов.



Влияние структуры макроцикла на выход флуоресценции определяется зависимостью константы скорости флуоресценции и в меньшей степени интеркомбинационной конверсии от структурных факторов [179].

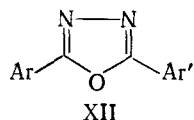
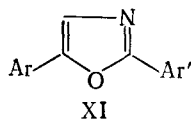
Порфирины флуоресцируют в красной области спектра, металлопорфирины — в желтой и красной областях. Комплексы порфиринов с легкими металлами (например, магнием и алюминием) имеют в растворах более высокий квантовый выход ($\sim 0,2$), чем соответствующие свободные основания ($\sim 0,1$) [179, 180]. В замороженных растворах у тех и у других наряду с флуоресценцией наблюдается слабая фосфоресценция [181]. Диамагнитные комплексы с палладием и платиной и парамагнитные с медью и ванадием VO в стеклообразных матрицах при 77 K обладают только фосфоресценцией ($\eta = 0,4-0,9$) [182]. Фосфоресценция металлопорфиринов наблюдается в красной и ближней ИК-областях. Комплексы порфиринов с железом, кобальтом и никелем не люминесцируют. При исследовании флуоресценции пленок ряда замещенных порфина отмечен довольно высокий выход флуоресценции тетра(перфторфенил)порфина, не зависящий от температуры в пределах 23—135 °C [183].

Гидрирование пиррольных колец и переход к структуре тетрабензопорфина и фталоцианина сдвигают свечение в более длинноволновую область и повышают квантовый выход флуоресценции. Наибольшим квантовым выходом обладают фталоцианин и его комплексы с легкими металлами ($\sim 0,7$). По-видимому, среди них могут быть найдены перспективные люминесцентные красители для пластмасс.

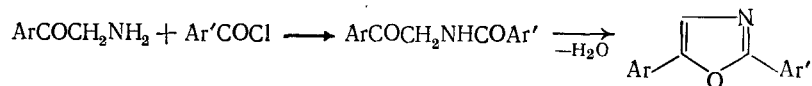
АРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ОКСАЗОЛА, 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА И 1,3,4-ТИАДИАЗОЛА

К числу эффективных органических люминофоров относятся 2,5-диарилзамещенные оксазола (XI) и 1,3,4-оксадиазола (XII), излучающие свет в фиолетовой или голубой областях спектра.

Интерес к ним значительно возрос после того, как их стали использовать в качестве активирующих добавок в жидких и пластмассовых сцинтилляторах.



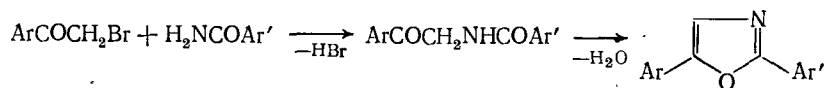
Одним из давно известных и используемых методов синтеза 2,5-диариллоксазолов является конденсация ω-аминометиларилкетонов с хлорангидридами ароматических кислот с последующей циклодегидратацией образующихся ω-ациламинметиларилкетонов (метод Робинсона — Габриэля):



Дегидратирующим агентом в большинстве случаев служит концентрированная серная кислота.

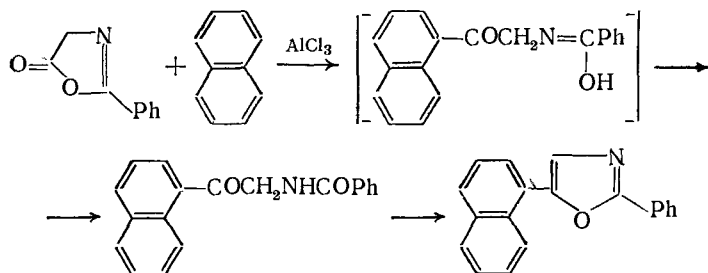
В работе [184] исходным продуктом для получения 2,5-дифенилоксазола по методу Робинсона — Габриэля служил ω-бромацетофенон. Его вводили в реакцию с уротропином, выделяя из образующегося комплекса бромидрат ω-аминоацетофенона и конденсировали с бензоилхлоридом. Полученный бензоламмоноацетофенон дегидратацией превращали в 2,5-дифенилоксазол.

По методу Фишера 2,5-диариллоксазолы получают из α-галогензамещенных карбонильных соединений и амидов кислот:



Реакцию либо проводят без растворителя, либо пропускают HCl в раствор реагирующих веществ в сухом эфире или хлороформе. Предложено [185] проводить конденсацию в хлорбензоле. Тогда для получения 2,5-дифенилоксазола следует вносить фенилацетальдегид в раствор брома в хлорбензоле, а затем, после бромирования, добавлять бензамид.

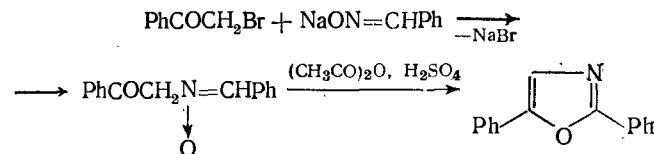
Известен способ получения 2,5-диариллоксазолов из азалактонов и ароматических углеводородов в присутствии катализаторов реакции Фриделя — Крафта. Так, из 2-фенилоксазол-5-она, полученного нагреванием глицеролевой кислоты с уксусным ангидридом, при взаимодействии с нафталином в присутствии безводного хлорида алюминия синтезирован с хорошим выходом 2-фенил-5-(1-нафтил)оксазол [186]:



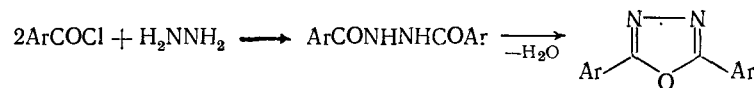
По этому методу получен ряд 2-(4-бифенилил)-5-замещенных оксазолов, содержащих в положении 5 ароматические, алкилароматические и циклоалкилароматические радикалы [187]. Близок к указанному выше синтез 2,5-дифенилоксазола из глицеролевой кислоты с промежуточным образованием хлор-

ангидрида и его конденсацией с бензолом в присутствии хлорида алюминия; образующийся N-фенилбензамид подвергается циклизации в концентрированной серной кислоте [188].

Интересен метод, предложенный Володарским с сотр. [189], заключающийся во внутримолекулярной циклизации N-(1-оксо-1-арилалкил-2)нитронов, полученных взаимодействием α-галогенкетонов с анти-бензальдоксимом:



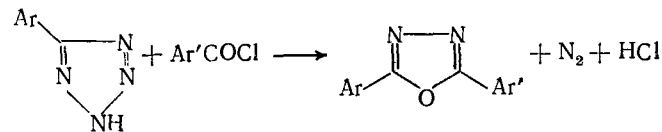
Исходными продуктами синтеза 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов обычно служат хлорангидриды ароматических карбоновых кислот. Образующиеся из них при взаимодействии с гидразингидратом N,N'-диарилгидразины циклизуют нагреванием с хлоридом фосфора, тионилхлоридом, фосфорным ангидридом или оксалилхлоридом [190, 191]:



Предложен метод синтеза диариллоксадиазолов из карбоновых кислот или их эфиров и свежеприготовленных гидразиновых солей мета-, пиро- или полифосфорной кислот [192]. Левин и Скоробогатова для той же цели нагревали карбоновые кислоты с гидроксидом гидразина в полифосфорной кислоте [193].

Исходя из хлорангидридов ароматических карбоновых кислот, можно получить несимметричные 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолы, применяя вместо гидразина его моноарильные производные.

Гладко и с высокими выходами образуются 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолы при взаимодействии 5-моноарилзамещенных тетразола с хлорангидридами ароматических кислот [194]:



Описано большое число 2,5-диарилзамещенных оксазола и 1,3,4-оксадиазола различного строения, в том числе много важных сцинтилляционных активаторов. С целью использования в сцинтилляционной и лазерной технике синтезирован ряд 2-пиридил-5-ариллоксазолов и продуктов их кватернизации [195, 196].

Молекулярные диаграммы 2,5-диарилзамещенных оксазола и оксадиазола дают представление о распределении электронной плотности в гетероциклах и связанных с ними арильных радикалах [197]. Гетероциклы являются акцепторами электронов, причем оксадиазольный цикл обладает более сильными электроноакцепторными свойствами, чем оксазольный.

Строение азотсодержащего гетероцикла X, включенного в цепь сопряжения соединений типа Ph—X—Ph, заметно влияет на положения максимумов и интенсивность длинноволновых

полос в их спектрах поглощения. Тем не менее сходство в характере УФ-спектров поглощения и спектров люминесценции диарилзамещенных оксазола и 1,3,4-оксадиазола в алифатических углеводородах при комнатной температуре и 77 К и спектров аналогичных диарилзамещенных этилена свидетельствует об одинаковом виде сопряжения в этих молекулярных системах [7, с. 107]. Имея в виду, что вклад этиленовой группы в π -сопряжение молекул подобного типа эквивалентен вкладу фениленового радикала, считают, что в спектральных свойствах полифенилов, диарилоксазолов и диарилоксадиазолов имеется много общего, несмотря на то, что по положению максимумов поглощения и люминесценции они отличаются друг от друга. В спектрах этих соединений проявляются преимущественно $\pi\pi^*$ -полосы.

Об ароматическом характере оксадиазольного кольца свидетельствуют результаты исследований ИК-, ПМР- и КРС-спектров. Эффект от его введения в полифенильную цепочку близок к эффекту, вызываемому в сопряженных ароматических системах *пара*-фениленовой группой. 2,5-Диарил-1,3,4-оксадиазолы по спектральным характеристикам мало отличаются от полифенильных углеводородов с соответствующим числом ароматических ядер. Спектр *n*-терфенила в циклогексане ($\lambda_{\text{макс}} = 280$ нм, $\epsilon = 25\,000$) близок к спектру 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола (282 нм, 26 000), а *n*-кватерфенила (300 нм, 39 000) к 2-фенил-5-(4-бифенилил)-1,3,4-оксадиазолу (300 нм, 45 000). Салицилальпроизводные 4,4''-диамино-*n*-терфенила и 2,5-ди-(4-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола имеют практически одинаковые спектрально-люминесцентные характеристики [198].

Введение в фурановый цикл 2,5-дифенилфурана вместо метиновых групп сначала одного, а затем второго атомов азота сопровождается постепенным коротковолновым смещением спектров поглощения и люминесценции.

Ниже представлены максимумы поглощения 2,5-дифенилзамещенных пятичленных гетероциклов в циклогексане [197]:

	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
2,5-Дифенилфуран	325	3,40
2,5-Дифенилоксазол	303	3,04
2,5-Дифенил-1,3,4-оксадиазол	282	2,60

Не исключена вероятность того, что более длинноволновое поглощение диарилзамещенного фурана обусловлено диеновым характером гетероцикла.

Спектры поглощения и испускания диарилоксазолов более сложного строения также смещены в длинноволновую область по сравнению со спектрами диарилоксадиазолов аналогичной структуры, причем природа замещающих групп в гетероциклах влияет на положения максимумов поглощения и люминесценции в обоих рядах соединений в одинаковой степени. Кванто-

вый выход флуоресценции у диарилоксазолов выше, чем у соответствующих диарилоксадиазолов.

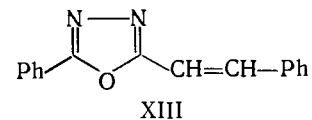
Удлинение цепи сопряжения в арильных радикалах диарилоксазолов приводит к существенному смещению спектров поглощения и люминесценции в сторону более длинных волн, квантовый выход флуоресценции растет. Так, замещение фенильных радикалов у 2,5-дифенилоксазола бифенилильным или нафтильными радикалами сдвигает максимумы поглощения растворов в гептане на 25—30 нм, а максимумы флуоресценции в гептане и в полистироле на 30—40 нм. Одинаковые изменения в структуре 2- и 5-арильных радикалов вызывают очень близкие по величине эффекты.

По батохромному сдвигу ароматические радикалы в молекулах диарилоксазолов и диарилоксадиазолов можно расположить в следующий ряд [199]: фенил < 2-нафтил < 4-бифенилил < < 1-нафтил. Наиболее интенсивным свечением обладают соединения с бифенилильными радикалами.

Подобные закономерности обнаружены и при исследовании люминесценции при низких температурах. Одинаковый характер сопряжения у диарилоксазолов и диарилоксадиазолов обуславливает и одинаковый механизм образования колебательной структуры полос в их спектрах.

У 2,5-дифенилоксазола при 77 К наряду с интенсивной флуоресценцией, более длинноволновой в спирте, чем в алифатических углеводородах, наблюдается короткоживущая ($\tau < 1 \div 5$ мкс) фосфоресценция, интенсивность которой растет с увеличением интенсивности возбуждающего света [200]. Спектр флуоресценции 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола при этой температуре состоит из широких полос с максимумом начальной полосы при 330 нм. Спектры флуоресценции 2-бифенил-5-(2-нафтил)- и 2,5-ди(1- и 2-нафтил)замещенных оксадиазолов разрешаются на большое число (12—17) полос. Наиболее структуриен спектр 2,5-ди(1-нафтил)оксадиазола. 2-Фенил-5-(2-нафтил)оксадиазол обладает синей флуоресценцией и зеленой фосфоресценцией.

2-Фенил-5-стирилоксадиазол (XIII), у которого ароматический радикал отделен от гетероцикла этиленовым мостиком, флуоресцирует в полистироле в более длинноволновой области, но менее интенсивно, чем дифенилоксадиазол [138, с. 89].



Влияние функциональных заместителей на спектральные характеристики и интенсивность свечения диарилоксазолов и диарилоксадиазолов исследовано достаточно подробно. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители в *пара*-положениях фенильных радикалов дифенилоксазола и дифенилокса-

диазола вызывают батохромный и батофлорный сдвиги в спектрах, тем более заметные, чем более сильным электронным влиянием обладает заместитель [19]. С удлинением цепи сопряжения в арильных радикалах влияние *para*-заместителей на электронные спектры уменьшается [138, с. 89].

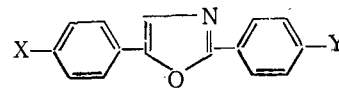
Поскольку оба фенильных фрагмента 2,5-дифенилоксазола как в основном, так и в первом синглетном состоянии являются донорами электронов по отношению к оксазольному циклу [201], перемещение заместителя из 2- в 5-фенильный радикал в большинстве случаев практически не влияет на спектральные характеристики (табл. 6). Исключение составляют соединения, содержащие нитрогруппу, положение которой, по данным [19], существенно сказывается на люминесценции. При введении нитрогруппы в *para*-положение 5-фенильного радикала полоса люминесценции смещается примерно на 6500 см^{-1} в длинноволновую область по сравнению с положением в спектре 2-изомера.

По квантовому выходу в толуоле *para*-замещенные 2,5-дифенилоксазола как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными заместителями, за исключением нелюминесцирующих или слабо светящихся нитро- и иодзамещенных, в большинстве случаев близки к дифенилоксазолу или светятся более интенсивно [19]. Наиболее высокий квантовый выход (0,78) у недавно синтезированного 2-(4-дифторметилсульфобензил)-5-фенилоксазола [202]. Отмечена интенсивная флуоресценция замещенных 2,5-дифенилоксазола, содержащих в *para*-положении 2-фенильного радикала карбоксильную, хлорформильную, амидную и цианогруппы [203].

В ряду 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов влияние электронной природы заместителей на интенсивность свечения проявляется неодинаково: соединения с электроноакцепторными заместителями, обычно не тушащими люминесценции, имеют более низкий квантовый выход, чем аналогичные соединения с заместителями, обладающими электронодонорными свойствами [205]. Так, *n*-диметиламиногруппа значительно повышает интенсивность флуоресценции, а нитро- и цианзамещенные не светятся [138, с. 89; 199].

Согласованное влияние заместителей в молекулах 2,5-диарилзамещенных оксазола и оксадиазола, как и в ряду 1,2-диарилэтиленов, приводит к значительному длинноволновому смещению спектров поглощения и флуоресценции и увеличению стока сдвига. Эти соединения в большинстве случаев обладают интенсивной флуоресценцией [204, 205]. При исследовании 2-(4-дифторметилсульфобензил)-5-(4-диметиламинофенил)-оксазола обнаружен эффект сольватохромии, благодаря которому, варьируя полярность растворителя, удается изменять максимум излучения в пределах 480—655 нм. Группа SO_2CHF_2 способствует фотостабилизации 2,5-диариллоксазолов, что, по-видимому, является следствием делокализации неподеленных

Таблица 6. Параметры электронных спектров и квантовые выходы флуоресценции монозамещенных 2,5-дифенилоксазола в толуоле [19]

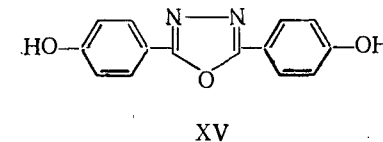
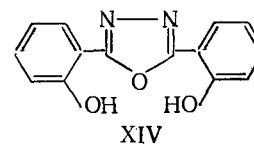


Заместитель		Поглощение		Флуоресценция		
X	Y	$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	η	$\nu_{00}, \text{см}^{-1}$
H	H	32 574	25,8	27 473	0,50	29 800
H	CH ₃	32 258	21,0	27 322	0,52	29 100
CH ₃	H	32 051	23,4	26 882	0,56	29 000
H	CHO	28 986	38,0	26 596	0,62*	27 750
CHO	H	29 420	24,8	25 773	0,54	27 350
H	OCH ₃	31 746	32,4	27 027	0,46	28 850
OCH ₃	H	31 746	28,0	26 316	0,49	27 700
H	Cl	31 746	32,6	26 738	0,47	28 750
Cl	H	31 746	32,8	27 174	0,45	29 050
H	Br	31 746	30,6	26 178	0,54	28 700
Br	H	31 746	31,2	26 882	0,48	29 050
H	NH ₂	30 303	37,0	25 510	0,57	27 700
NH ₂	H	30 303	29,2	24 876	0,56	26 900
H	N(CH ₃) ₂	28 819	47,0	25 000	0,59	26 650
H	NO ₂	27 778	18,7	24 692	0,17	26 350
NO ₂	H	27 778	24,0	18 182	0,09	24 000

* По нашим данным, это соединение в толуоле имеет слабую флуоресценцию; интенсивность свечения увеличивается в протондонорных растворителях.

электронов азота оксазольного кольца под влиянием сильного электроноакцепторного заместителя [204].

В работе [206] описаны *o*- и *n*-дигидроксизамещенные 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола (XIV, XV) и изучено влияние их строения на флуоресценцию.

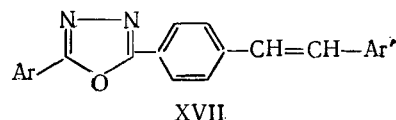
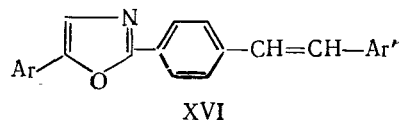


В спектре *para*-изомера в кристаллическом состоянии полоса флуоресценции сдвинута в сторону длинных волн на 15 нм, а в спектре *орто*-изомера — на 145 нм по сравнению с их положением в спектре незамещенного дифенилоксадиазола. *орто*-Изомер интенсивно флуоресцирует, как и близкий ему по строению дисалицилальазин, у которого, как и у соединения XIV, возможно образование внутримолекулярной ВС. В растворах, по-видимому, из-за образования ассоциатов, оба изомера светятся слабее, чем дифенилоксадиазол.

Изучены также спектрально-люминесцентные свойства *o*- и *n*-аминозамещенных дифенилоксадиазола в этаноле и *n*-гепта-

не. В два раза больший батохромный эффект у соединений с *о*-аминогруппой и их более интенсивная флуоресценция тоже объяснены наличием внутримолекулярной ВС, придающей молекулам более жесткую структуру [207].

Эффективные органические люминофоры найдены среди *транс*-изомеров β -арилэтиленовых производных 2,5-диариллоксазолов и 2,5-диариллоксадиазолов (XVI, XVII):



Эти соединения могут быть синтезированы по реакции *PO*-олефинирования с использованием фосфонатов, полученных из бромметилзамещенных диариллоксазолов и диариллоксадиазолов и триэтилфосфита. Фосфонаты вводят в реакцию с метилатом натрия и ароматическими альдегидами [208, 209]. Некоторые из этих веществ с более высоким выходом получены взаимодействием *n*-метилзамещенных диариллоксазолов или диариллоксадиазолов с азометилами в присутствии *трет*-бутилата калия или твердого гидроксида калия [210].

Введение арилэтиленовой группировки в большинстве случаев сопровождается значительным батохромным сдвигом и гиперхромным эффектом, спектры флуоресценции приобретают четко выраженную колебательную структуру, квантовый выход резко увеличивается. Так, максимумы поглощения и флуоресценции в спектрах простейшего из соединений XVI — 2-(4-стильбенил)-5-фенилоксазола — в толуоле сдвинуты относительно наблюдаемых в спектрах 2,5-дифенилоксазола примерно на 50 нм, коэффициент молярного поглощения возрастает в два раза, абсолютный квантовый выход повышается от 0,51 до 0,88.

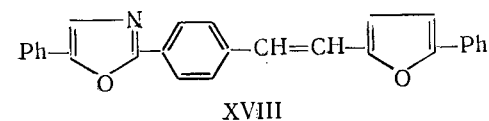
Основными структурными факторами, обуславливающими эти эффекты, являются значительное удлинение цепи сопряжения и электроноакцепторное влияние арилэтиленового фрагмента, нарушающее равномерное распределение электронной плотности в молекулах соединений XVI и XVII.

Дальнейшее удлинение цепи сопряжения при усложнении структуры ароматических радикалов в арилэтиленовой части молекул в большинстве случаев не изменяет характера спектров, но вызывает длинноволновое смещение максимумов поглощения и флуоресценции на 10—20 нм [208].

Интересно то, что квантовый выход у соединений XVI в отличие от диариллоксазолов, не содержащих арилэтиленовой группировки, существенно зависит от положения арильных радикалов. Если в арилэтиленовом фрагменте находятся бифенильный или нафтильные радикалы, а в арилоксазольном — фенильный, квантовый выход выше, чем при обратном расположении.

При включении в π -систему 2-(4-стильбенил)-5-фенилоксазола фуранового кольца образуется соединение (XVIII), *K*-хо-

лоса спектра которого приобретает колебательную структуру и ее максимум (в толуоле) смещается батохромно на 40 нм; батофлорный сдвиг составляет 45 нм.

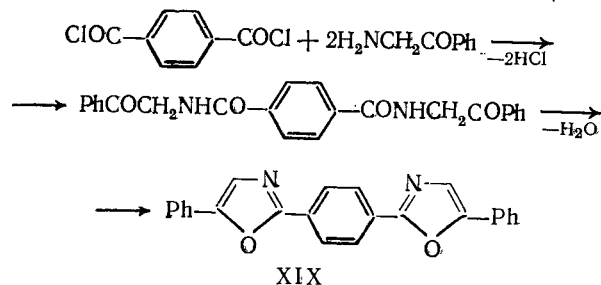


В то же время введение в фенилэтиленовый фрагмент фениленовой группы вместо фуранового цикла вызывает длинноволновое смещение максимумов поглощения и флуоресценции только на 13 и 15 нм соответственно. Таким образом, эффекты, наблюдаемые в спектрах соединения XVIII, являются не только результатом удлинения π -системы, но и следствием структурных особенностей фуранового кольца. Диеновый характер этого гетероцикла придает группировке, в которую он включен, свойства полиеновой цепи, оказывающей более сильное батохромное и батофлорное влияние, чем введенная в цепь сопряжения фениленовая группа. Интересно, что замена в арилоксазольном фрагменте соединения XVIII оксазольного цикла оксадиазольным практически не влияет на спектральные характеристики: при большой длине π -системы особенности строения каждого из этих азолов незаметны. Этого нельзя сказать об интенсивности свечения. Квантовый выход соединения XVIII (0,54) выше, чем аналогичного соединения с оксадиазольным циклом (0,31) [211].

Сцинтилляционные свойства 2,5-диарилзамещенных оксазола и 1,3,4-оксадиазола подробно изучены [138, с. 89; 199]. В ряде случаев отмечено хорошее соответствие между интенсивностью фотолуминесценции и сцинтилляционной эффективностью. Наиболее эффективны и широко применяются как активаторы в сцинтилляционной технике 2,5-дифенилоксазол (PPO), 2-(4-бифенилил)-5-фенилоксазол (BPO) и 2-фенил-5-(4-бифенилил)-1,3,4-оксадиазол (PBD) (гл. 11). Однако спектры флуоресценции таких активаторов, как 2,5-дифенилоксазол, лежат в более коротковолновой области, чем область максимальной чувствительности обычно применяемых фотоэлектронных умножителей. Поэтому их вводят в жидкие и пластмассовые сцинтилляторы в смеси с вторичными добавками, смещающими спектры люминесценции в длинноволновую область (сместителями спектра). В спектре таких смесей в ароматических растворителях и полистироле благодаря межмолекулярному переносу энергии электронного возбуждения от активатора к вторичной добавке проявляется только максимум сместителя спектра, лежащий ближе к области максимальной чувствительности фотоэлектронного умножителя.

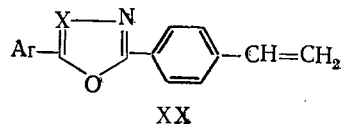
В качестве сместителя спектров широко используют 1,4-ди-(5-фенилоксазолил-2)бензол (POPOP), синтезированный из ди-

хлорангидрида терефталевой кислоты и ω-аминоацетофенона:



Максимумы поглощения и люминесценции в гептане у РОРОР смещены по сравнению с таковыми у 2,5-дифенилоксазола в сторону длинных волн соответственно на 51 и 56 нм. Большинство функциональных заместителей в *para*-положении одного из фенильных радикалов РОРОР мало влияет на спектрально-люминесцентные свойства. Наиболее заметное действие оказывает диметиламиногруппа, смещающая максимумы поглощения и флуоресценции в толуоле на 13 и 42 нм без изменения квантового выхода (~0,4). В то же время хлор, практически не влияющий на положение максимумов, повышает квантовый выход почти в полтора раза. Замещение одного из оксазольных циклов оксадиазольным приводит к коротковолновому смещению максимумов поглощения и флуоресценции на 15 нм и увеличению квантового выхода до 0,57 [212].

Представляет интерес создание полимеров, включающих группировки, ответственные за сцинтилляции. Для получения таких пластмасс синтезированы их мономеры — винильные замещенные 2,5-диариллоксазолов и 2,5-дифенилоксадиазола (XX; X=CH, N) [213]:



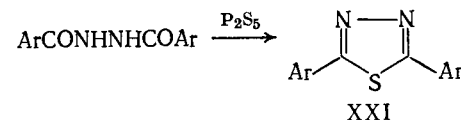
Винильные группы не влияют на характер спектров поглощения и флуоресценции, но вызывают их длинноволновое смещение; квантовый выход фотолюминесценции увеличивается [214].

Соединения XX сополимеризуются со стиролом. Пленочный пластмассовый сцинтиллятор, изготовленный из сополимера стирола с 2-(*n*-винилфенил)-5-фенилоксазолом, более эффективен, чем полистирольный раствор 2,5-дифенилоксазола [215].

Арилзамещенные оксазола и 1,3,4-оксадиазола различного строения предложены в качестве оптических отбеливателей (гл. 10), применяются в оптических квантовых генераторах (гл. 12) и в дозиметрии ионизирующих излучений (гл. 17).

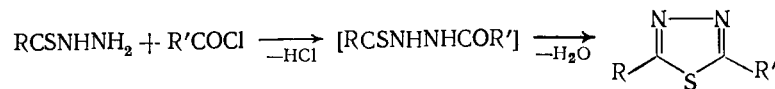
Менее интересны и мало изучены как люминофоры 2,5-диарил-1,3,4-триадиазолы (XXI).

Давно известным и распространенным методом их получения является нагревание диацилгидразнов с сульфидом фосфора:

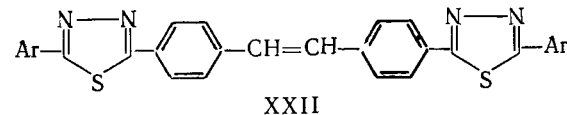


Реакцию ведут в присутствии третичных аминов [216].

Верещагина и Постовский предложили метод, заключающийся во взаимодействии тиогидразидов с хлорангидридами кислот в пиридине и отметили флуоресценцию полученных ими соединений в твердом состоянии и в растворах [217]:

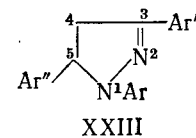


2,5-Диарил-1,3,4-триадиазолы, в том числе соединения более сложного строения (XXII), применяют в качестве отбеливателей, сцинтилляционных активаторов и поглотителей УФ-света [216]:



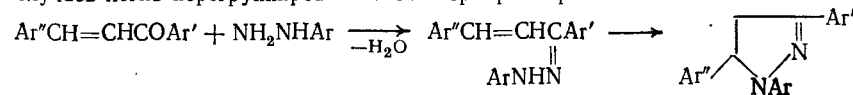
АРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ 2-ПИРАЗОЛИНА И ПИРАЗОЛА

Значительный интерес как фото- и радиолуминофоры представляют арилзамещенные 2-пиразолина. Для появления люминесценции достаточно наличия двух ароматических радикалов — в положениях 1 и 3 гетероцикла. Однако более широкое применение получили 1,3,5-триарилпиразолины (XXIII)



Эти соединения, интенсивно флуоресцирующие в твердом состоянии и в растворах, исследованы более подробно. Среди них найдены эффективные люминофоры, главным образом голубого и зеленого свечения.

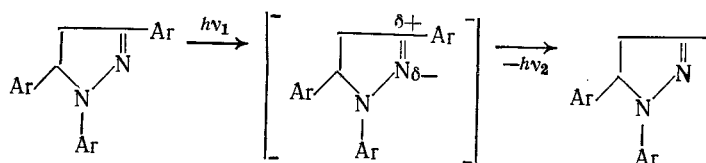
Наиболее распространенным методом их получения является взаимодействие α,β-ненасыщенных кетонов (халконов) с арилгидразинами. Промежуточные продукты реакции — арилгидразоны неустойчивы и в большинстве случаев легко перегруппировываются в триарилпиразолины:



очень большое влияние на оптические свойства триарилпиразолинов.

Удлинение цепи сопряженных связей в этих радикалах вызывает батохромный сдвиг в спектре [230]. Однако одни и те же изменения в их структуре оказывают неодинаковое влияние на спектральные характеристики триарилпиразолинов. При замещении в положении 3 фенильного радикала 4-бифенилильным отмечен более сильный батохромный сдвиг, чем при замещении в положении 1. Молекулярные диаграммы трифенилпиразолина в основном и возбужденном состояниях свидетельствуют о более слабом участии в сопряжении фенила в положении 1 с общей π -электронной системой молекул, чем фенила в положении 3 [226].

Авторы работы [231] считают, что переход молекул 1,3-ди- и 1,3,5-триарилпиразолинов в возбужденное состояние и дезактивация возбужденного состояния протекают по схеме



При такой схеме возбуждения и дезактивации существенную роль должна играть электронная природа заместителей в 1- и 3-арильных радикалах.

Поляризация молекул ди- и триарилпиразолинов в основном состоянии обусловлена главным образом взаимодействием N_1 -атома гетероцикла с π -системой связанного с ним фенильного радикала [232, 233]. В первом возбужденном синглетном состоянии наблюдается преимущественное смещение электронной плотности в направлении от $N_{(1)}$ к $C_{(3)}$ -атому пиразолинового цикла [226]. Заместители в 1- и 3-фенильных радикалах в зависимости от их электронной природы усиливают или ослабляют поляризацию молекул, т. е. существенно влияют на спектры поглощения и люминесценции [234].

Для иллюстрации влияния электронодонорного заместителя в 1- и 3-положениях можно сравнить метоксизамещенные трифенилпиразолина. Введение *n*-метоксигруппы в 1-фенильный радикал вызывает длинноволновый сдвиг в спектре поглощения (8 нм в гексане) и флуоресценции (34 нм в толуоле). Та же группа в 3-фенильном радикале, наоборот, вызывает коротковолновое смещение максимумов поглощения и люминесценции соответственно на 6 и 10 нм [224].

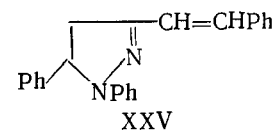
Электроакцепторные заместители вызывают обратный эффект. Так, SO_2CHF_2 -группа в 3-фенильном радикале приводит к значительному длинноволновому смещению спектров поглощения и флуоресценции ($\Delta\lambda_{\text{макс}}$ в толуоле соответственно

52 и 55 нм). При введении этой же группы в *n*-положение 1-фенильного радикала положение полосы поглощения практически не меняется, но происходит ее расщепление. Такое же расщепление имеет место и в спектре флуоресценции, смещенном по сравнению со спектром незамещенного трифенилпиразолина в коротковолновую область на 40 нм [235]. Подобная особенность спектров поглощения наблюдается у триарилпиразолинов и с другими электроноакцепторными заместителями в 1-фенильном радикале [236].

В работе [237] исследована флуоресценция замещенных 1,3-дифенилпиразолина, содержащих в *para*-положении 1-фенильного радикала электроакцепторные заместители SO_3H , SO_2NH_2 , $COOH$, $COOC_2H_5$. Все они флуоресцируют в более коротковолновой области и более интенсивно, чем незамещенный дифенилпиразолин.

Замещение 3-фенильного радикала пентафторфенильным, обладающим более сильным электроакцепторным действием, смещает максимум поглощения толуольного раствора в сторону длинных волн на 10, а максимум люминесценции на 17 нм. Эффект усиливается при дополнительном введении в 1-фенильный радикал электронодонорной *n*-метоксигруппы (20 и 63 нм) [233].

Сине-зеленая флуоресценция 1,5-дифенил-3-стирилпиразолина (XXV) [238] не может быть следствием только удлинения цепи сопряжения при замещении фенильного радикала стирильным, так как введение вместо фенила 4-бифенильного или 4-*n*-терфенильного остатков вызывает сравнительно небольшой батохромный сдвиг [14—16 нм), и образующиеся соединения флуоресцируют в голубой области спектра [230]:



По-видимому, большое длинноволновое смещение поглощения и люминесценции под влиянием стирильного радикала является результатом его легкой поляризуемости и сильного электроакцепторного действия [239]. Действительно, при введении в *para*-положение стирильного радикала электронодонорных заместителей наблюдается гипсохромный сдвиг в спектре и уменьшение квантового выхода [240].

Квантовые выходы бензольных растворов 1,3-дифенил-2-пиразолина и ряда его замещенных, содержащих в *para*-положениях одного из фенильных ядер электронодонорный, а другого — электроакцепторный заместители, колеблются в пределах 0,7—0,9. Время жизни флуоресценции этих соединений со-

ставляет 1,47—3,47 нс и увеличивается в отсутствие кислорода приблизительно в 1,2 раза. Стоксов сдвиг (2680—7500 см⁻¹) растет, а квантовый выход уменьшается с увеличением полярности растворителя. Влияние заместителей на поляризацию молекулы в возбужденном состоянии усиливается в полярных растворителях, что отражается на стоксовом сдвиге [241].

Влияние функциональных заместителей в 5-фенильном радикале передается по индукционному механизму и сказывается на положении коротковолновых полос в спектрах поглощения. В спектре 5-(*n*-диметиламинофенил)замещенного 1,3-дифенилпиразолина в метаноле наряду с коротковолновой полосой, характерной для спектров всех триарилпиразолинов, появляется более длинноволновая полоса ($\lambda_{\text{макс}}=313$ нм), имеющаяся в спектре *n*-метил-N,N-диметиланилина [218].

1,3,5-Триарилпиразолины применяются в качестве активаторов в жидких и пластмассовых сцинтилляторах.

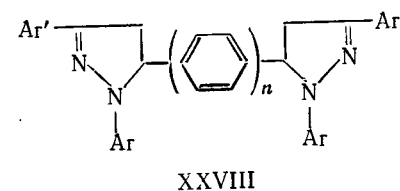
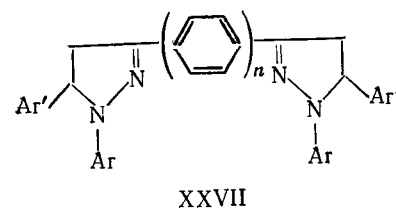
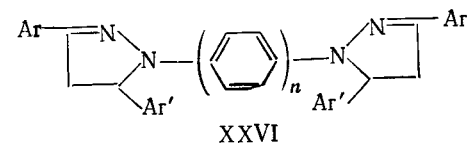
Замещение фенильных радикалов в положении 3 пиразолинового цикла фурил-2-, тиенил-2- или селениенил-2-радикалами ведет к росту в этом ряду длинноволнового смещения спектров. Наблюдающееся при этом снижение интенсивности свечения объясняют утяжелением радикалов и связанной с ним потерей энергии на внутримолекулярные колебания [242]. Удлинение цепи сопряжения при замене 2-тиенильного остатка 1,5-дифенил-3-(2-тиенил)-2-пиразолина 2,2'-бифиенил-5-радикалом вызывает значительный батофлорный сдвиг (35 нм) без изменения квантового выхода [243].

Описаны индолил- [244], пиридил- [219] и хинолилзамещенные [245] пиразолинов. У 3-пиридил- и 3-хинолилзамещенных в кислой среде вследствие протонирования усиливается электроноакцепторное действие хинолинового остатка и люминесценция заметно смещается в сторону длинных волн. Эти соединения рекомендованы в качестве флуоресцентных индикаторов при измерении кислотно-основного равновесия [245].

Для ди- и триарилпиразолинов характерна сольватохромия при переходе от углеводородных растворителей к растворителям, способным к образованию водородных связей. Квантовый выход в неполярных и апротонных растворителях значительно больше, чем в спиртах [246].

Сольватохромный эффект в спектрах флуоресценции изменяется в зависимости от строения растворенных пиразолинов. У 1,3-дифенилпиразолина флуоресценция в этаноле смещена в длинноволновую область на 40 нм относительно флуоресценции раствора в капроновой пленке и на 53 нм относительно раствора в циклогексане. При введении в 1-фенильный радикал в *пара*-положение к гетероциклу электроноакцепторных заместителей этот эффект ослабляется [236].

Представляют интерес люминофоры XXVI—XXVIII с двумя пиразолиновыми циклами, содержащими в положениях 1, 3 или 5 общую для них *n*-фениленовую группу ($n=1$):



Наиболее важны в практическом отношении и хорошо изучены соединения XXVII, большинство из которых обладает желто-зеленой люминесценцией в твердом состоянии и зеленой в растворах [247].

Удлинение цепи сопряжения у дипиразолинилбензолов XXVI и XXVII по сравнению с монопиразолинами сопровождается большим батохромным сдвигом ($\sim 40\text{--}60$ нм). Неодинаковый характер сопряжения у изомерных веществ (π,π -сопряжение у 1,4-фениленового радикала с π -электронами C=N-связи у соединений XXVII и p,π -сопряжение неподеленной пары электронов азота 1 с π -системой бензола у соединений XXVI) оказывает существенное влияние на величину сдвига. Максимум поглощения простейшего из ди(пиразолинил-3)бензолов (Ar=Ph) в толуоле смещен относительно таковых в спектре трифенилпиразолина на 56 нм, а у изомерного с ним ди(пиразолинил-1)бензола только на 40 нм.

В спектрах люминесценции изомеров наблюдается обратная зависимость — ди(пиразолинил-1)бензолы флуоресцируют в более длинноволновой области. Большое стоксово смещение у соединений XXVI связывают [248] с отсутствием у них жесткой копланарной структуры. Вследствие этого увеличиваются потери энергии электронного возбуждения на конформационные переходы. Квантовый выход флуоресценции у ди(пиразолинил-1)-бензолов ниже, чем у 3-изомеров.

Среди ди(пиразолинил-3)бензолов найдены эффективные люминофоры. Некоторые из них используются как люминесцентные красители для пластмасс (гл. 9).

Ди(пиразолинил-5)бензолы (XXVIII) из-за отсутствия сопряжения между хромофорами по оптическим характеристикам мало отличаются от соответствующих монопиразолинов, но имеют по сравнению с ними аддитивно увеличенные коэффициенты экстинкции [248].

Синтезированы люминофоры, аналогичные по строению ди(пиразолинил-3)бензолам, у которых в цепь сопряжения вместо

n-фениленовой группы включены остатки бифенила или *n*-терфенила (XXVII, $n=2,3$) [249]. Эти соединения, так же как и соответствующий дипиразолинбензол, поглощают и излучают свет в области более длинных волн, чем монопиразолины. Однако по мере увеличения числа фениленовых групп между гетероциклами, несмотря на удлинение цепи сопряженных связей, в спектрах наблюдается постепенно увеличивающийся гипсохромный сдвиг. Повторяется закономерность, уже отмеченная для бисазометинов с различным числом ароматических ядер между хромофорами. Напомним, что в ряду незамещенных *n*-полифенилов каждая новая фениленовая группа вызывает батохромный сдвиг. По-видимому, в длинной цепи сопряжения, включающей два хромофора, полифенильная цепочка теряет свою индивидуальность, ее крайние звенья становятся составными частями отдельных хромофоров, сохраняющих значительную автономию в распределении электронной плотности. Взаимодействие между хромофорами должно быть наиболее сильным в тех случаях, когда они имеют общее, включенное в цепь сопряжения, ароматическое ядро.

В то же время в протяженных ароматических системах жесткость структуры молекул по мере удлинения цепи сопряжения уменьшается, усиливаются внутримолекулярные вращения и колебания. Этому способствует некопланарность полифенильной цепочки, причем в тем большей мере, чем больше в ней ароматических колец. Увеличивается степень локализации π -электронных облаков на каждой из хромофорных систем. Результатом является гипсохромное смещение длинноволновой полосы в спектрах поглощения и люминесценции.

Для соединений XXVII ($n=2,3$), как и для ряда других соединений со слабо взаимодействующими хромофорами, интенсивность поглощения является аддитивной величиной, складывающейся из интенсивностей поглощения хромофорных группировок, и растет по мере усиления автономии каждой из них. Увеличение числа фениленовых групп практически не влияет на яркость свечения.

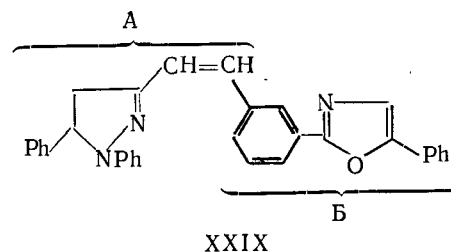
Дипиразолины с «мостиками» $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и $-\text{O}-$, прерывающими сопряжение между бензольными ядрами группировки бифенила, связывающей пиразолиновые циклы у соединения XXVII ($n=2$), по спектрально-люминесцентным свойствам мало отличаются от монопиразолинов [230].

У изомерных соединений XXVI те же мостиковые группировки оказывают аналогичное влияние, но вызывают меньшие гипсохромные сдвиги. Эти соединения по интенсивности свечения близки к 1,3,5-трифенилпиразолину или светятся менее интенсивно [250].

При замещении фениленового остатка у соединений XXVII ($n=1$) тиофеновым циклом, включенным в цепь сопряжения, наблюдается значительное батохромное смещение люминесценции (~ 80 нм), квантовый выход уменьшается [251].

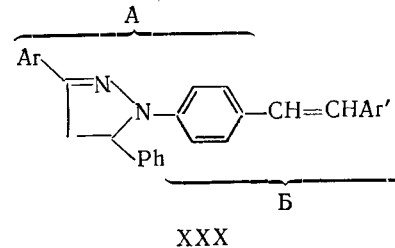
Недавно показана возможность получения 1,4-ди(пиразолин-3)бензолов, содержащих в положении 1 гетероциклов вместо ароматических радикалов ацильные остатки. Для этого дибензальзамещенный *n*-диацетилбензол нагревают с гидразином в низкомолекулярных (C_2-C_4) карбоновых кислотах. Максимумы флуоресценции полученных веществ лежат в области 380—400 нм [252]. Резкое гипсохромное смещение относительно XXVII (~ 100 нм) вызвано меньшим участием неподеленной пары электронов $\text{N}_{(1)}$ -атомов пиразолиновых циклов в поляризации молекул в возбужденном состоянии.

Описаны соединения XXIX, содержащие не сопряженные хромофорные группировки 2,5-дифенилоксазола и 1,5-дифенил-3-стирилпиразолина с общим ароматическим ядром [253]:



Спектр поглощения люминофора XXIX в толуоле и в полиметилметакрилате аддитивен по отношению к составляющим хромофорам А и Б, спектр люминесценции характерен для хромофора А, поглощающего и излучающего свет в более длинноволновой области (рис. 10); квантовый выход не зависит от длины волны возбуждающего света. Все это свидетельствует о внутримолекулярном переносе энергии возбуждения от структурной группировки дифенилоксазола к группировке дифенилстирилпиразолина.

В отличие от XXIX соединения XXX содержат два кросс-сопряженных флуорофора, причем $2p_z$ -электроны $\text{N}_{(1)}$ -атома пиразолинового цикла оказывают сильное электронодонорное влияние на диарилэтиленовый фрагмент:



Длинноволновая полоса в спектрах поглощения этих соединений обусловлена $S_0 \rightarrow S_1^*$ -электронным переходом в хромофорной системе, включающей оба флуорофора. Однако сравнительно малое влияние, которое оказывает усложнение струк-

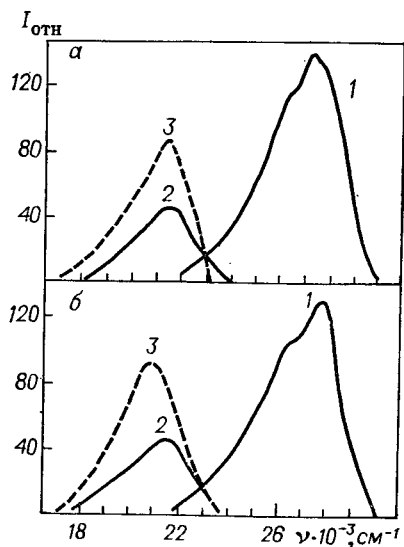
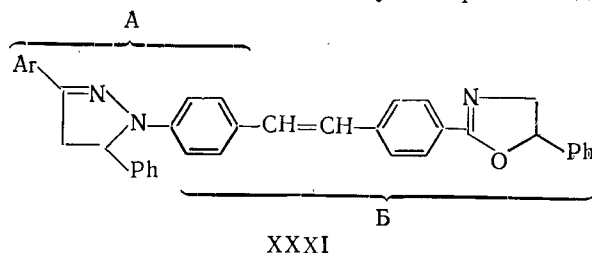


Рис. 10. Спектры флуоресценции 2,5-дифенилоксазола (1), 1,5-дифенил-3-стирилпиразолина (2) и соединения XXXIX (3) в толуоле (а) и полиметилметакрилате (б) при 293 К (концентрация соединений $5 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{возб} = 313$ нм).

туры 3-арильного радикала в фрагменте А на положения максимумов поглощения и флуоресценции, показывает, что спектрально-люминесцентные свойства соединений XXX определяются, в первую очередь, электронными взаимодействиями в диарилэтиленовом фрагменте.

Большинство этих соединений, за исключением содержащих нитрогруппу, флуоресцирует в зеленой и желто-зеленой областях спектра с квантовым выходом $0,4 \div 0,5$. Нитрогруппа в положении 4 стильбеновой группировки ($Ar' = Ph$) смещает флуоресценцию в оранжевую область, но интенсивность свечения при ее введении почти во всех случаях резко падает [254].

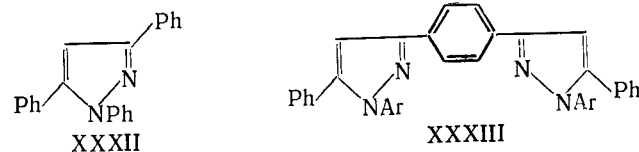


У соединений XXXI $S_0 \rightarrow S_1^*$ -электронный переход также локализован преимущественно в оксазолилстильбеновом фрагменте (Б). Длинноволновое смещение поглощения и флуоресценции и сравнительно небольшое повышение квантового выхода по сравнению с таковыми в соединениях XXX обусловлено, главным образом, увеличением π -системы фрагмента Б. Существенный батофлорный эффект наблюдается при замене фенила в 3-арильном радикале фрагмента А бифенильной и особенно стирильной группировкой. Введение вместо оксазольного цикла 1,3,4-оксадиазольного заметного влияния на спектрально-люминесцентные свойства не оказывает [255].

Наряду с уже указанным применением в качестве активаторов жидких и пластмассовых сцинтилляторов, люминесцентных красителей для пластмасс и флуоресцентных индикаторов люминофоры пиразолинового ряда используют в качестве оптиче-

ских отбеливателей. Для этого применяют главным образом 1,3-диарилпиразолины и в меньшей степени 1,3,5-триарилпиразолины. Найдены оптические отбеливатели среди 1,5-дифенил-3-стирилпиразолинов с электроноакцепторными заместителями в 1-фенильном радикале [256]. Применяют триарилпиразолины в оптических квантовых генераторах (гл. 12), в люминесцентной дефектоскопии (гл. 13), в электрофлорных композициях и термоиндикаторах (гл. 14 и 17).

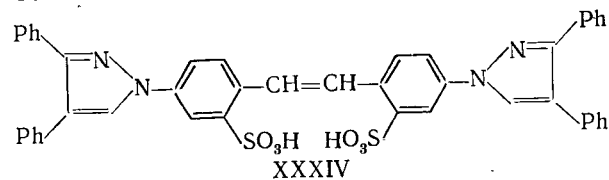
При окислении некоторых производных 2-пиразолина образуются соответствующие производные пиразола. Так, при взаимодействии 1,3,5-трифенилпиразолина с пероксидом марганца или с тетраацетатом свинца в метиленхлориде с высоким выходом образуются 1,3,5-трифенилпиразол XXXII [257]; окислением различных гетерилзамещенных пиразолина, например 1-фенил-3-(2-пиридил)-5-(2-фурил)пиразолина, тетраацетатом свинца получены гетерилзамещенные пиразола [258]. Дегидрированием серой производных 1,4-бис(2-пиразолилнил-3)бензола синтезированы соответствующие биспиразолилбензолы (XXXIII), флуоресцирующие в фиолетовой области спектра [259]:



В работе [260] исследованы спектры флуоресценции и определены квантовые выходы спиртовых растворов фенил- и дифенилзамещенных пиразола. 1,3-Дифенилпиразол флуоресцирует в значительно более коротковолновой области и менее интенсивно, чем 1,3-дифенилпиразолин ($\lambda_{\max} = 330$ нм, $\eta = 0,39$).

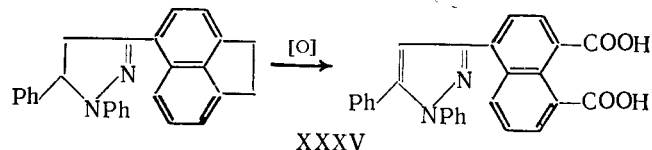
Производные пиразола не представляют, но известен ряд интенсивно светящихся веществ, в молекулы которых кроме пиразольного цикла входят другие структурные группировки, обуславливающие появление и усиление люминесценции.

В качестве оптических отбеливателей для различных материалов предложены замещенные в пиразольном цикле 7-пиразолил-3-фенилкумарин и 4-пиразолилнафталимид (гл. 10). Для той же цели можно использовать 4-моно- и 4,4'-дипиразолилзамещенные стильбена, например XXXIV, пиразольные циклы которых содержат арильные или алкильные заместители, а стильбеновая группировка — солеобразующие группы [261]:



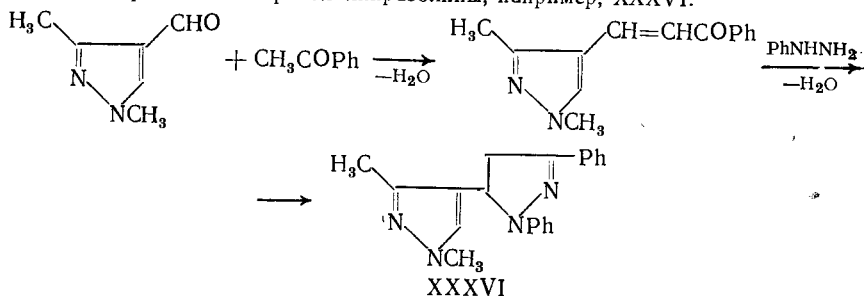
Окислением 1,5-дифенил-3-(4-аценафтил)-2-пиразолина бихроматом натрия в уксуснокислой среде получают 4-(1,5-дифе-

нилпиразолил) нафталевую кислоту (XXXV), флуоресцирующую в синей области спектра [262]:



Степанов и Мальцева описали пиразолилзамещенные пиразолины и исследовали их спектры поглощения и люминесцентные свойства [263].

Исходными продуктами синтеза служили 1,3- и 1,5-диметил-4-формилпиразолы, из которых конденсацией с ароматическими метилкетонами получали пиразольные аналоги халконов, легко превращающиеся при взаимодействии с фенилгидразином в пиразолилпиразолины, например, XXXVI:

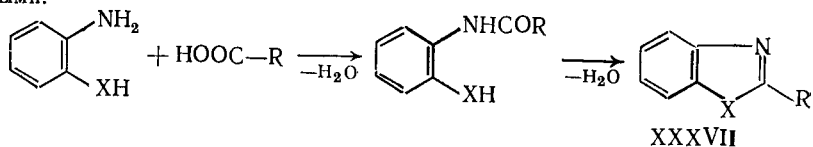


Полученные соединения — люминофоры преимущественно синего свечения. Некоторые из них обладают очень интенсивной люминесценцией. При введении диметиламиногруппы в *para*-положение 3-фенильного радикала образуется соединение с квантовым выходом в толуоле, равным 0,84.

БЕНЗАЗОЛЫ

Уже первое изучение флуоресцентных свойств бензоксазола и его замещенных показало, что бензоксазолильный радикал является флуорофором. Высокие квантовые выходы и синтетическая доступность ряда производных — бензоксазола и его изологов — бензимидазола и бензотиазола обратили на себя внимание исследователей. В результате экспериментов появились рекомендации о широком использовании соединений, содержащих бензольные группировки, в качестве органических люминофоров.

Известно несколько путей синтеза бензазолов (XXXVII). Один из них — взаимодействие ароматических 1,2-диамино-, 1-амино-2-гидрокси- или 1-амино-2-меркаптосоединений с моно- и дикарбоновыми кислотами или их производными:



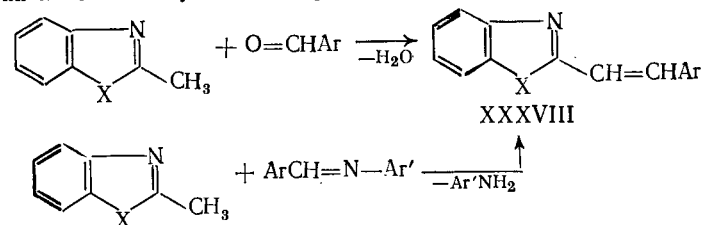
Вначале образуются арилыды карбоновых кислот, которые затем подвергаются циклодегидратации.

1,2-Диамины реагируют с алифатической или гетероциклической карбоновой кислотой без катализатора в избытке диамин или в кипящей воде в присутствии каталитических количеств минеральной кислоты [264]. Реакции с ароматическими кислотами идут при сплавлении компонентов в присутствии борной кислоты [265] или при 150–200 °С в атмосфере инертного газа [266].

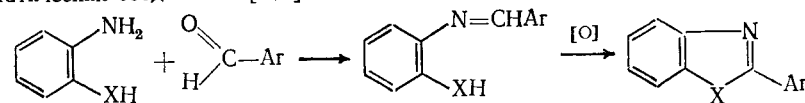
1-Амино-2-гидроксисоединения менее реакционноспособны. Они не реагируют с алифатическими кислотами в подкисленных водных растворах. Реакция идет в ксилоле в присутствии борной кислоты [267]. Как и в случае диаминов, легкость взаимодействия уменьшается в ряду: насыщенные алифатические > гетероциклические > ароматические > ненасыщенные алифатические кислоты.

Образование бензазолов облегчается, если вместо карбоновой кислоты берут более сильные ацилирующие агенты — ангидриды, хлорангидриды, сложные эфиры и др. Чаще всего в реакцию вводят хлорангидриды карбоновых кислот в среде таких растворителей, как хлорбензол, в присутствии различных дегидратирующих агентов — хлороксида фосфора, хлорида цинка и др.

2-Арилэтиленовые замещенные бензазолы (XXXVIII) могут быть получены аналогичными методами из коричной кислоты или ее производных. Возможны и другие пути синтеза, заключающиеся в конденсации 2-метилбензазолов с ароматическими альдегидами или с азометинами (взаимодействие с азометинами способствует диметилформамид):



Известен метод синтеза 2-замещенных бензазолов окислительной циклизацией азометиннов, полученных из 1,2-диамино- или 1-амино-2-гидроксиароматических соединений [268]:



Часто в качестве окислителей используют тетраацетат свинца, хлорангидрид, N-бромсукцинимид, бензоилпероксид [269] или перманганат калия [270]. Окислительная циклизация может проходить и при фотооблучении [271]. В этом случае путь фотохимического превращения зависит от типа заместителя и температуры реакции. Бензилиден-о-гидроксианилин и бензилиден-о-аминоанилин устойчивы при комнатной температуре, а при УФ-облучении сразу переходят в соответствующие 2-фенилбензазолы.

Спектры поглощения. Бензазолы, не содержащие в положении 2 заместителей, имеют две полосы поглощения, расположенные в УФ-области. Природа гетероатома оказывает заметное влияние на полосы, смещая их максимумы bathochromно при переходе от бензоксазола к бензотиазолу и далее к бензимидазолу. Одновременно растет интенсивность коротковолновой полосы [272].

Метильная группа в положении 2 бензимидазола не изменяет спектра, тогда как при введении фенильной группы появляется интенсивная полоса с максимумом при 315 нм (аналогичная картина наблюдается при фенилировании анилина) [272]. Квантовомеханические расчеты, выполненные для 2-фенилбензотиазола, указывают на то, что длинноволновая полоса соответствует переходу электронов с орбитали бензола на свободную орбиталь C=N-группы [273]. Авторы работы [274] также считают, что длинноволновая полоса обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом. Обнаружить $\pi\pi^*$ -полосу им не удалось.

Длинноволновый максимум в спектре 2-фенилбензотиазола по сравнению с таковым в спектре 2-фенилбензоксазола менее интенсивен, но лежит при той же длине волны. Введение в положение 4 фенильного радикала электронодонорных заместителей, например диметиламиногруппы, значительно сдвигает длинноволновую полосу в красную область. Введение в орто-положение фенильного кольца гидроксигруппы вызывает появление еще одной, наиболее длинноволновой полосы. Замена фенильного радикала 4-бифенильным, 1-нафтильным или стирильным не приводит к появлению нового максимума, аналогичного тому, который возникает при введении *o*-гидроксигруппы, но смещает длинноволновый максимум батохромно.

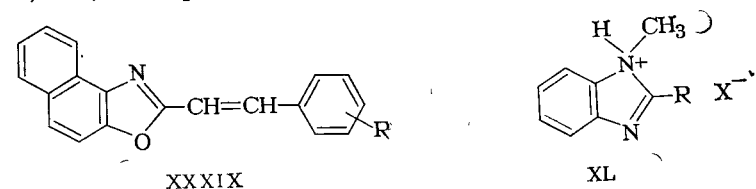
У 2-(стильбенил-4) бензоксазола влияние заместителей на спектр поглощения незначительно. Введение алкильного или фенильного радикала в положение 6 оказывает несколько больший эффект, чем введение тех же заместителей в положение 5, но в любом случае максимальное батохромное смещение составляет 9 нм. Заметный батохромный сдвиг (19 нм) достигается аннелированием бензольного кольца в 4,5-положении или введением метоксигруппы в 4'-положение стильбенильного радикала (6—12 нм) [210].

Спектры люминесценции. 2-Фенилбензазолы π -изоэлектронны стильбену. Вклад азольного цикла в π -систему бензазолов определяется двойной связью C=N. В отличие от азометинов, имеющих неплоское строение, молекулярные системы бензазолов благодаря образованию циклов — плоские. Неподделенная пара электронов мостикового гетероатома O, S, N взаимодействует с π -электронами атома азота C=N-группы. Это заметно повышает энергию $\pi\pi^*$ -уровней. Одновременно более плоская (по сравнению с азометинами) конфигурация 2-фенилбензазолов снижает $\pi\pi^*$ -уровень. В результате нижним возбужденным уровнем оказывается $\pi\pi^*$ -уровень, а спектрально-люминесцентные свойства 2-фенилбензазолов становятся подобными соответствующим свойствам стильбенов. Это подтверждается и одинаковым изменением спектров при увеличении π -системы молекул. Например, если перейти от стильбена к *n*-фенилстильбену, сдвиг и изменения в характере спектра флуоресценции будут такими же, как при переходе от 2-фенилбензоксазола к 2-(4-бифенилил)бензоксазолу.

2-Фенилбензазолы флуоресцируют в УФ-области. Введение заместителей приводит к батофлорному сдвигу. Наиболее интенсивную флуоресценцию и большой батофлорный сдвиг вызывает введение в фенильный радикал 2-фенилбензоксазола *n*-диметиламино- и *n*-диэтиламиногрупп [275]. Метокси- и метильная группы также способствуют повышению интенсивности свечения, но эффект этих заместителей меньше.

Аналогичные зависимости наблюдаются и в ряду замещенных бензимидазола. При этом основное влияние на спектральные свойства оказывает заместитель в положении 2 гетероцикла. Влияние заместителя у азота N₍₁₎ имидазольного цикла сводится в основном к индукционному эффекту [276] и очень мало сказывается на спектральных характеристиках.

Введение в бензазолы более сложных заместителей, содержащих большую π -систему, способствует увеличению квантового выхода. Таковы, например, используемые в качестве оптических отбеливателей соединения типа XXXIX (R=Cl, COOH и др.) [47, т. 5, с. 634]:



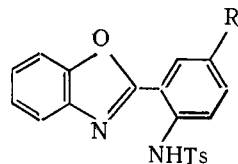
Изучены флуоресцентные свойства бензоксазолилстильбенов, содержащих пиридиновое кольцо [277]. Увеличение цепи сопряжения у бисбензоксазолов, в которых связующими «мостиками» являются остатки пиридина, винилпиридина, α,β -дипиридилэтилена и дивинилпиридилбензола, способствует батофлорному сдвигу и увеличению интенсивности флуоресценции.

При обработке бензимидазолов диметилсульфатом или другими алкилирующими агентами происходит кватернизация, сопровождающаяся изменением цвета свечения протонированных соединений (XL).

Непротонированный бензимидазол излучает в области 34 500 см⁻¹, а продукт его кватернизации в области 27 800 см⁻¹ [278]. При тщательном исследовании люминесцентных свойств бензимидазола в слабокислых средах зарегистрированы два спектра флуоресценции, различающиеся по положению полос ($\lambda_{\text{макс}} = 287$ и 370 нм) и характеру кривых. При температуре жидкого азота изменение кислотности среды вызывает переход одного спектра в другой. Высказано предположение, что в возбужденном состоянии происходит перенос протона от азота 1 к азоту 3 и устанавливается равновесие между моно- и дикатионом [279].

Оптическое отбеливание различных, главным образом синтетических, материалов — наиболее важная область использования бензазолов самого разнообразного строения (гл. 10).

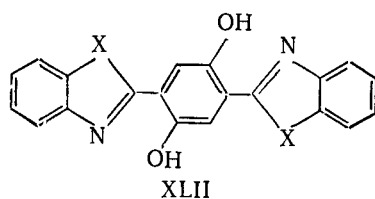
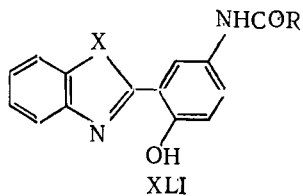
Очень интересны как люминофоры бензазолы с внутримолекулярной водородной связью. При введении в *орто*-положение фенильного радикала 2-фенилбензазола гидрокси- или тозил-аминогруппы возникает внутримолекулярная ВС. В спектре появляется длинноволновая полоса поглощения ($\lambda_{\text{макс}} \approx 340 \div 360$ нм) и аномально большой Stokes сдвиг спектра флуоресценции. Авторы работы [270], детально изучившие влияние внутримолекулярной ВС на флуоресцентные свойства 2-(2-тозиламинофенил)бензоксазолов, считают, что причина аномально большого Stokes сдвига заключается в частичном расходе энергии возбуждения на перенос протона и упрочнение внутримолекулярной водородной связи в возбужденном состоянии. Чем прочнее водородная связь в основном состоянии, тем меньше энергии тратится на ее упрочнение в возбужденном состоянии, тем меньше Stokes сдвиг и выше интенсивность флуоресценции. Заместители, изменяя подвижность водорода протонодонорной группы, а следовательно, и прочность внутримолекулярной ВС, смещают максимум флуоресценции. Электронодонорные заместители в *пара*-положении к протонодонорной группе вызывают батофлорный эффект. Ниже приведены флуоресцентные свойства 2-(2-тозиламинофенил)бензоксазолов в дихлорэтаноле при 77 К [270]:



R	OCH ₃	CH ₃	Cl	Br	H	NO ₂
$\lambda_{\text{макс}}$, нм	544	525	525	522	508	Не флуор.

Аналогичная картина наблюдается и в ряду замещенных 2-(2-гидроксифенил)-1*H*-нафт[2,3-*d*]имидазола [280] с той только разницей, что спектры флуоресценции этих соединений расположены в более коротковолновой области.

Аномально большой Stokes сдвиг у бензазолов с внутримолекулярной ВС позволил получить органические люминофоры, бесцветные при дневном освещении, но флуоресцирующие в зеленой, желтой и даже красной областях спектра. Таковы соединения общей формулы XLI ($R = \text{CH}_3, \text{NHCH}_3; X = \text{O}, \text{S}$) с желтой (производные оксазола) и оранжевой (производные триазола) флуоресценцией [281]:



К 2-фенилбензазолам с внутримолекулярной ВС принадлежат и люминофоры сине-фиолетового и зеленого свечения: 2-(2-гидроксифенил)бензимидазол, 2-(2-гидроксифенил)бензоксазол и 2-(2-тозиламинофенил)бензимидазол. В качестве люминофоров с большим Stokes сдвигом используют также галогенированные 2-(2-гидроксифенил)бензотриазолы.

Производные бензазолов (XLII; $X = \text{O}, \text{S}, \text{NH}$) флуоресцируют в красной и ближней ИК-областях, поглощая свет с длиной волны короче 410 нм.

Замещение водорода гидроксильной группы металлом приводит к коротковолновому сдвигу спектров флуоресценции [281].

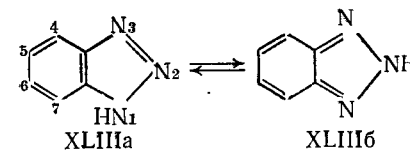
Известны и другие люминофоры — производные бензазолов. К ним относятся, например, 2-арилфенантро[9,10-*d*]оксазолы [282]. Незамещенные и замещенные бензазольные группировки входят в молекулы эффективных люминофоров — гетерилнафталевых кислот и их производных (гл. 7). Вещества, содержащие бензазольные радикалы, применяют для флуоресцентной метки белков и аминокислот [283].

Некоторые бензазолы, например, 2-(2-гидроксифенил)бензоксазол, 2-(2-гидроксифенил)бензотриазол, 2-(2-пиридил)бензимидазол используют в качестве флуоресцентных реагентов в аналитической химии.

2*H*-БЕНЗОТРИАЗОЛ И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫЕ

Среди бензазолов, содержащих в гетероцикле три гетероатома, наиболее широкое применение находят замещенные 2*H*-бензотриазола, используемые в качестве оптических отбеливателей и светостабилизаторов.

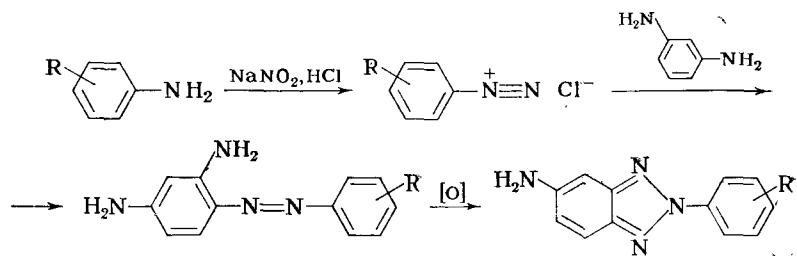
В незамещенном бензотриазоле (XLIII) протон свободно перемещается по всем трем атомам азота. Однако, как видно из



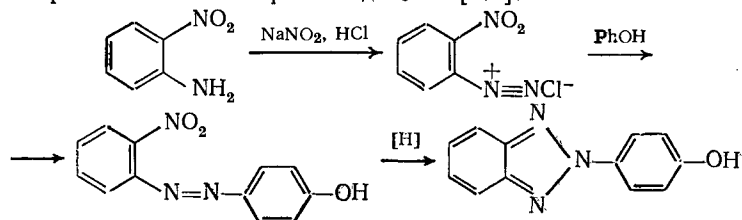
сопоставления формул XLIIIa и XLIIIb, при таком перемещении возникают два изомера, один из которых имеет бензоидное, а другой — хиноидное строение. Введение заместителей в положение 1 или 2 гетероцикла стабилизирует одну из форм. Различия в структуре существенно сказываются на оптических характеристиках соединений и соответственно на спектрах.

Известно несколько методов получения замещенных 2*H*-бензотриазола. К числу наиболее распространенных относится диазотирование замещенных анилина и сочетание образующихся солей диазония с другим ароматическим амином в *орто*-положение к аминогруппе. Образующееся *о*-аминоазосоедине-

не окисляют гипохлоритом натрия, ацетатом или аммиаком меди и другими окислителями [284].



Описан метод, заключающийся в диазотировании *o*-нитроанилина, сочетании диазониевой соли с фенолами или ароматическими аминами и восстановлении образовавшегося *o*-нитроазосоединения [285]:



В спектре поглощения 1-метилбензотриазола имеются две полосы с максимумами, расположенными в области 250—260 нм и 270—280 нм. Полосы эти обусловлены электронными переходами в триазольном цикле и переходами в бензольном кольце [286]. Подобие спектров этого соединения и незамещенного бензотриазола указывает на то, что последний существует в бензoidной форме.

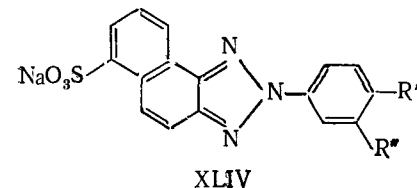
Введение метильной группы или галогена в положение 5 незамещенного или 1-замещенного бензотриазола мало сказывается на спектре. Гораздо более сильное влияние оказывает введение гидроксигруппы, метоксигруппы или аминогруппы.

При переходе к 2-замещенным бензотриазолам поглощение смещается в длинноволновую область. Так, у 2-фенилбензотриазола длинноволновый максимум расположен в области ~310 нм. Введение аминогруппы в *para*-положение фенильного кольца вызывает обычный bathochromic shift длинноволновой полосы, тогда как введение той же аминогруппы в положение 5 2-фенилбензотриазола влечет за собой возникновение новой полосы с максимумом в области 350—360 нм.

Флуоресцентным свойствам бензотриазола и его замещенных посвящено значительное число работ. Правда, многие из них относятся к флуоресценции сложных молекул, содержащих триазольные группировки наряду с другими флуорофорами. В [287] изучены спектры поглощения и люминесценции незамещенного бензотриазола и его катиона, обсуждена их природа.

1-Метил- и 1-фенилбензотриазолы не флуоресцируют. Флуоресценция появляется лишь при введении аминогруппы в

кольца, конденсированные с триазольным циклом. В то время как 1-замещенные бензотриазолы флуоресцируют очень слабо, 2-замещенные обладают интенсивной флуоресценцией. Это позволило утверждать [288], что флуорофором (с использованием в видимой области спектра) является циклическая система, в которой хиноидные связи в значительной степени фиксированы. Изучая спектральные свойства замещенных 2-фенилфто-[1,2-*d*]триазолов общей формулы XLIV, авторы [289] пришли к следующим выводам.



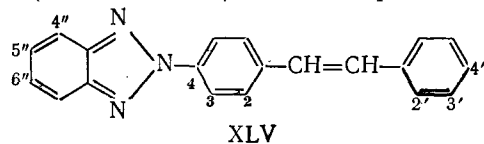
1. Интенсивность флуоресценции возрастает при введении в положение 4' электроноакцепторных заместителей. Введение электронодонорных заместителей (ОН и NH₂) в то же положение сильно снижает интенсивность флуоресценции. Электроноакцепторные группы в положении 3' практически не влияют на флуоресценцию, а электронодонорные в том же положении оказывают тушащее действие. При этом влияние электронодонорных заместителей (тушение флуоресценции) сказывается гораздо сильнее, чем электроакцепторных (усиление флуоресценции).

2. Максимум флуоресценции не изменяется при введении электроноакцепторных заместителей в положения 3' и 4', но претерпевает bathochromic shift при введении 4'-гидроксили или аминогруппы. Метоксигруппа в положении 4' также вызывает bathochromic shift, но при этом интенсивность свечения растет. Считают [288], что триазольный цикл у 2-замещенных бензотриазолов прерывает сопряжение и перенос заряда с фенильного радикала на другую часть молекулы через азот N₂ может осуществляться только индукционным путем. Поэтому заместители, способствующие поляризации благодаря своему мезомерному эффекту (электроноакцепторные группы), усиливают флуоресценцию. Меньше влияют заместители, способствующие поляризации благодаря индукционному эффекту. Электронодонорные заместители (ОН и NH₂), препятствующие поляризации, обладают тушащим действием.

Те же исследователи изучали флуоресцентные свойства соединений, содержащих наряду с триазольным циклом стилибензовую, бифенильную, дифенилсульфоновую и другие группировки [284, 290], однако приводимые в их работах сведения относятся к флуоресценции соединений, адсорбированных на целлюлозе.

Зигрист и Цвайдлер [291], исследовавшие флуоресцентные свойства синтезированных ими соединений в диметилформамиде, приводят данные о влиянии заместителей на флуоресценцию

замещенных 2-(стильбен-4-ил)-2*H*-бензотриазола (XLV):

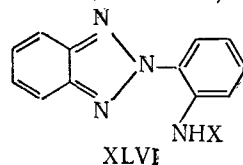


Введение метоксигруппы в положение 4' стильбенильного радикала вызывает батофлорный сдвиг. Интересно, что тот же заместитель в бензольном кольце, конденсированном с триазольным циклом, вызывает гипсофлорный сдвиг. Особенно сильно он проявляется у 5'',6''-диметоксипроизводных. Атом хлора в положении 5'' вызывает большое длинноволновое смещение, а находясь в стильбенильном радикале, почти не влияет на положение максимума флуоресценции либо сдвигает его в сторону коротких длин волн. Такое сильное влияние заместителей связано с большим изменением дипольного момента при переходе из основного в возбужденное состояние. Это объяснение согласуется с приведенным выше мнением [288] о зависимости флуоресцентных свойств от влияния заместителей на поляризацию, а следовательно, и на дипольный момент. Аналогичные зависимости обнаружены и для замещенных 2-(стильбен-4-ил)-2*H*-нафто[1,2-*d*]триазола.

Сравнение флуоресцентных свойств 2-фенилбензотриазола и 2-фенилбензимидазола показывает, что у триазольного производного не только более длинноволновое расположение максимума (+26 нм), но и больший стоксов сдвиг. Возможно, это связано с хиноидной структурой триазольного производного. В то же время интенсивность флуоресценции у обоих соединений практически одинакова [170].

Как и в других рядах соединений, образование внутримолекулярной ВС ведет к существенному изменению спектральных свойств 2-замещенных бензотриазола. В то время как 2-фенилбензотриазол и 2-(3-гидроксифенил)бензотриазол имеют почти одинаковые спектры поглощения, а перемещение гидроксигруппы в *para*-положение только сдвигает максимум батохромно на 17 нм, в спектре 2-(2-гидроксифенил)бензотриазола возникает еще одна полоса с максимумом в области 330 нм [285]. Введение в это соединение аминогруппы в положение 5 бензотриазольного радикала батохромно смещает длинноволновой максимум, одновременно снижая его интенсивность.

Флуоресцентные свойства этого ряда соединений изучены в [292] на примере 2-(2-ациламинофенил)бензотриазолов (XLVI; X=H, COCH₃, C₆H₅, COCF₃, SO₂CH₃)



Доказав на основании данных ИК-спектроскопии наличие внутримолекулярной ВС у этих соединений, авторы отмечают, что квантовые выходы флуоресценции у них значительно ниже, чем у *meta*- и *para*-изомеров. На основании проведенных измерений вычислены константы скоростей всех процессов дезактивации возбужденного состояния. Большая часть энергии фото-возбуждения термически рассеивается по синглетной системе. Снижение квантового выхода у соединений с внутримолекулярной ВС в ряду 2*H*-бензотриазолов — редкое исключение, обычно внутримолекулярная ВС значительно усиливает флуоресценцию.

Производные 2*H*-бензотриазола нашли широкое применение в качестве оптических отбеливателей различных материалов (гл. 10), а 2*H*-бензотриазолы с водородной связью с успехом используются не только как отбеливатели, но и как светостабилизаторы различных волокон и полиуретанов [293].

ГЛАВА 5

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

π -Система шестичленных гетероциклов аналогична π -системе ароматических углеводородов, поэтому в спектрах поглощения тех и других соединений наблюдаются сходные $\pi\pi^*$ -полосы: малоинтенсивная α -полоса и высокоинтенсивная β -полоса. При замене СН-группы бензола атомом кислорода или азота наблюдается батохромный сдвиг и возрастание интенсивности полосы. Эти эффекты тем больше, чем больше электроотрицательность гетероатома.

В спектрах *N*-гетероциклических соединений $\pi\pi^*$ -полосы обнаруживают ту же зависимость от строения, что и у ароматических углеводородов. Например, увеличение π -системы в ряду пиридин — хинолин — акридин приводит, так же как и у аценов, к снижению энергии $S_1^* \rightarrow S_0$ -перехода примерно на 5000 см⁻¹ в расчете на одно кольцо [7, с. 120].

Наличие в цикле гетероатома с неподеленной парой электронов обуславливает возможность появления в спектрах поглощения полос, связанных с $n \rightarrow \pi^*$ -переходами. По мере увеличения π -системы энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов уменьшается быстрее, чем энергия $n \rightarrow \pi^*$ -переходов.

При замене в ароматическом цикле нескольких метиновых групп гетероатомами полоса поглощения, обусловленная низким $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, смещается в область длинных волн. Это связано с тем, что с увеличением числа гетероатомов уменьшается энергия π - и π^* -орбиталей и увеличивается энергия верхней заполненной n -орбитали. В то же время из-за того, что энергии

π - и π^* -орбиталей уменьшаются примерно одинаково, положение $\pi\pi^*$ -полосы почти не меняется.

По люминесцентным свойствам шестичленные гетероциклические соединения значительно отличаются от аналогично построенных ароматических углеводородов. В то время как углеводороды обладают флуоресценцией и фосфоресценцией, многие гетероциклы не флуоресцируют. Причина этого заключается в том, что в возбужденном состоянии электроны с нижнего $S_{\pi\pi^*}$ -уровня переходят на триплетный $T_{\pi\pi^*}$ -уровень, большая длительность жизни которого способствует безызлучательной деградации энергии [224]. Таким образом, люминесцентные свойства гетероциклических соединений в значительной степени определяются вероятностью $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ -конверсии, зависящей от относительного расположения $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней.

У гетероциклических соединений с одним атомом азота низшим триплетным состоянием является $T_{\pi\pi^*}$ -состояние. Поэтому у них возможна лишь длительная $\pi\pi^*$ -фосфоресценция. Люминесцентные свойства таких молекул с достаточно большой π -системой, у которых энергия $S_{\pi\pi^*}$ -состояния меньше энергии $S_{n\pi^*}$ - и $T_{n\pi^*}$ -состояний, подобны свойствам соответствующих углеводородов. У гетероциклов с двумя и более атомами азота низшим триплетным состоянием может оказаться $T_{n\pi^*}$ -состояние. Тогда наблюдается фосфоресценция [295].

Существенным отличием шестичленных гетероциклических соединений от ароматических углеводородов является их большая чувствительность к влиянию растворителя, что приводит в ряде случаев к очень сильному изменению люминесцентных свойств. Флуоресценция этих соединений может возникнуть под действием полярных растворителей, при образовании внутримолекулярной водородной связи, если при этом $T_{\pi\pi^*}$ -уровень окажется выше $S_{\pi\pi^*}$. К аналогичному эффекту может привести и введение в гетероцикл сильных электронодонорных заместителей типа OR или NR₂.

ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ АТОМОМ АЗОТА

В спектре поглощения пиридина наиболее длинноволновой является полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода (294 нм). Максимум полосы, обусловленной $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом, расположен при 263 нм [7, с. 124]. $\pi\pi^*$ -Полоса пиридина аналогична соответствующей полосе запрещенного по симметрии перехода в бензоле, но в молекуле пиридина симметрия (по сравнению с бензолом) понижена, и эта полоса более интенсивна. В полярных растворителях $\pi\pi^*$ -полоса испытывает коротковолновое смещение и оказывается перекрытой $\pi\pi^*$ -полосой, не меняющей своего положения [7, с. 124].

В спектрах 2- и 3-пиколинов, 3-фтор-, 3-хлор- и 3-бромпиридинов полоса расположена там же, где и у пиридина, и сме-

щается при растворении этих соединений в спирте (относительно углеводородных растворов) гипсохромно не менее чем на 2000 см⁻¹ [296].

Введение электронодонорных заместителей типа OR, SR, NH₂ и NR₂ в пиридиновый цикл приводит к более существенным изменениям спектра. $\pi\pi^*$ -Полоса обычно претерпевает длинноволновое смещение, а $\pi\pi^*$ -полоса смещается гипсохромно и оказывается скрытой более интенсивной $\pi\pi^*$ -полосой [7, с. 120].

У фенилпиридинов спектр зависит от положения фенильного радикала. 2-Фенилпиридин имеет в спектре два максимума (245 и 275 нм), а 4-фенилпиридин — один при 275 нм. Спектры замещенных пиридина, содержащих арильные радикалы в положениях 2, 6 или 2, 4, 6, имеют по два максимума, смещенные в длинноволновую область (по сравнению со спектром 2-фенилпиридина) [297].

Спектр хинолина в области 200—300 нм, как и спектр нафталина, состоит из трех $\pi\pi^*$ -полос и не содержит $\pi\pi^*$ -полосы. Длинноволновая полоса хинолина (32 000 см⁻¹) значительно более интенсивна, чем соответствующая полоса нафталина. При введении в положение 2 арильного заместителя полосы поглощения сдвигаются в длинноволновую область. Одновременно отчетливо наблюдается гиперхромный* эффект [298]. С ростом электронодонорных свойств арильного заместителя имеет место дальнейшее батохромное смещение всех полос. При этом интенсивность длинноволновой полосы возрастает, а коротковолновых — уменьшается. У соединений, содержащих в пара-положении фенильного кольца диметиламиногруппу, в длинноволновой области появляется полоса переноса заряда [298]. $\pi\pi^*$ -Полоса скрыта более интенсивной длинноволновой $\pi\pi^*$ -полосой.

Спектр поглощения акридина сходен со спектром антрацена и состоит из полос, обусловленных электронными переходами в бензольных и пиридиновых ядрах. В результате электронного взаимодействия этих ядер наблюдается увеличение интенсивности и батохромный сдвиг полос. Замена метиновой группы в мезо-положении антрацена атомом азота приводит к сближению энергетических уровней. Этим объясняется, что в нормальных парафинах при 77 К акридин (в отличие от антрацена) не имеет квазилинейчатого спектра [299].

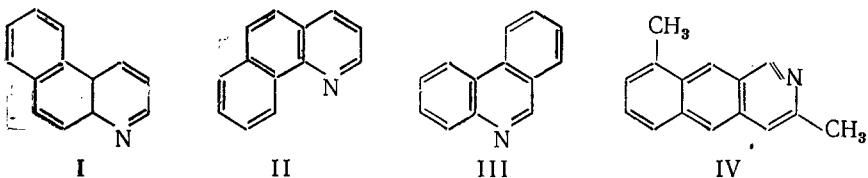
Введение в положение 9 акридина ароматических или непредельных алифатических заместителей оказывает очень малое влияние на полосы, обусловленные переходами в незамещенном акридине. Тщательное изучение спектральных свойств 9-замещенных акридина методами абсорбционной и флуоресцентно-поляризационной спектроскопии показало, что в невозбужденном состоянии акридиновый радикал и заместитель значительно

* Гиперхромный эффект — повышение интенсивности поглощения (коэффициента молярной экстинкции ϵ).

повернуты относительно друг друга. Копланарность возникает лишь в возбужденном состоянии [300].

Анализируя люминесцентные свойства 9-(4-аминофенил)- и 9-(4-гидроксифенил)акридинов, авторы [301] обнаружили, что квантовый выход резко возрастает с понижением температуры. Они объясняют наблюдаемый факт тем, что при низких температурах система становится плоской уже в основном состоянии.

Спектры поглощения 5,6-бензохинолина (I), 7,8-бензохинолина (II) и фенантридина (III) сходны со спектром фенантра [302]:

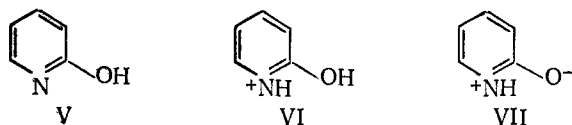


Введение в фенантреневую систему атома азота незначительно смещает длинноволновую $\pi\pi^*$ -полосу в красную область спектра и повышает ее интенсивность. Аналогичная зависимость отмечена в [303] при сопоставлении спектров поглощения 2,6-диметилантрацена и его аза-аналога — 3,8-диметил-2-аза-антрацена (IV).

Квантовый выход флуоресценции 3-арилзамещенных 5,6-бензохинолина существенно зависит от заместителей, изменяясь от 0,05 до 0,7. Введение ароматических заместителей в положения 1 и 3 повышает квантовый выход, а метильная группа в положении 2 снижает его [304].

Принимая во внимание зависимость относительного расположения $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней от размера π -системы моноазароматических соединений, можно представить общую картину их люминесцентных свойств.

Пиридин не обладает люминесценцией, хотя для него и можно было бы ожидать фосфоресценцию бензольного типа [7, с. 120]. Введение заместителей в ряде случаев приводит к появлению люминесцентных свойств. Так, флуоресценция, хотя и слабая, наблюдается у некоторых гидроксипиридинов и их производных. При этом наиболее интенсивно флуоресцирует 2-гидроксипиридин. Флуоресцентные свойства присущи его нейтральным молекулам (V), катионам (VI) и биполярным ионам (VII) [305]:



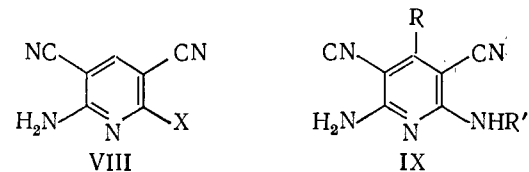
3-Гидроксипиридин флуоресцирует лишь в виде катиона или биполярного иона. Большое значение здесь имеет взаимное расположение заместителя и гетероциклического азота [305].

С удалением заместителя от гетероатома увеличивается $\pi\pi^*$ -характер низшего возбужденного синглетного уровня, и это приводит к падению интенсивности флуоресценции.

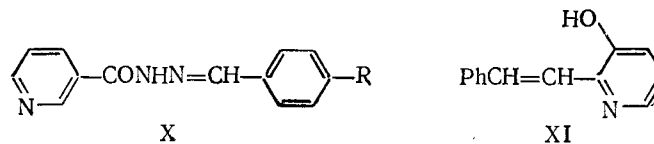
Полнее всего исследованы флуоресцентные свойства аминопиридинов. Наиболее интенсивно флуоресцирует 2-аминопиридин. 4-Аминопиридин флуоресцирует очень слабо. Метилирование аминогруппы в обоих случаях увеличивает интенсивность свечения. Большой Stokes сдвиг у аминопиридинов объясняется тем, что в основном и возбужденном состояниях равновесные конфигурации различны [306]. Среди конфигураций изомерных аминопиридинов наиболее интенсивной флуоресценцией обладают катионные формы 2- и 3-аминопиридинов. В 0,1 н. серной кислоте квантовый выход флуоресценции этих веществ близок к единице [305].

2,2'-Бипиридил в виде свободного основания не флуоресцирует. В присутствии воды появляется интенсивная флуоресценция ($\lambda_{\text{макс}}=328$ нм), что приписано образованию ковалентного гидрата. В сильноокислой среде ($0 < \text{pH} < 2$) интенсивное излучение при 328 нм исчезает и появляется излучение при 425 нм, за которое ответствен протонированный ковалентный гидрат [307].

Некоторые флуоресцентные производные пиридина нашли практическое применение. В качестве флуоресцентных метчиков рекомендованы 2-амино-6-галоген-3,5-дицианопиридины (VIII; $X=Hal$), образующиеся при взаимодействии 1,1,3,3-тетрацианопропена с галогеноводородами [308]:



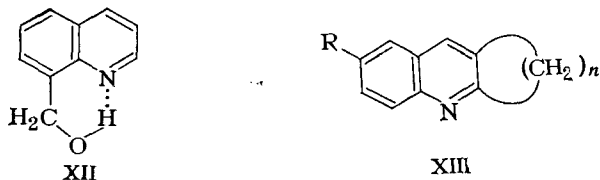
В качестве органических люминофоров используют также 2,6-диамино-3,5-дицианопиридины, содержащие различные заместители в положении 4 (IX) [309]. 2,4,6-Триарилпиридины предложены в качестве сцинтилляционных активаторов, пригодных для работы в нейтральных и кислых средах. Есть указания на интенсивную флуоресценцию некоторых азометиновых производных гидразида никотиновой кислоты. Например, соединения X, в зависимости от заместителей, обладают желтой [$R=N(CH_3)_2$] или голубой ($R=OCH_3$) флуоресценцией [310]. Интенсивно флуоресцируют некоторые стирилпиридины, в частности 3-гидрокси-2-стирилпиридин (XI) [311]:



В качестве активных сред лазеров рекомендованы перхлораты N-арил-2,4,6-трифенил- или N-арил-2,4,6-три(*n*-метоксифенил)пиридиния. Эти же соединения можно использовать в люминесцентной дефектоскопии и микроскопии. Они обладают квантовым выходом от 0,3 до 0,78. Максимум флуоресценции при переходе от трифенил [312] к три(*n*-метоксифенил)-замещенным [313] смещается от 470 нм до 560 нм.

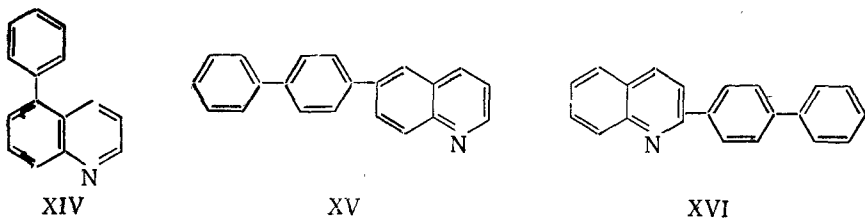
Хинолин в углеводородных растворителях не флуоресцирует, так как у него $T_{n\pi^*}$ -уровень лежит несколько ниже $S_{пл}$. В полярных растворителях происходит изменение относительного расположения уровней и возникает флуоресценция, подобная флуоресценции нафталина [298].

Вилк и Рохлиц [298] указывают, что интенсивность флуоресценции замещенных хинолина тем выше, чем выше электронная плотность на гетероциклическом азоте. Введение заместителей в положение 8 уменьшает интенсивность свечения [314]. Это можно объяснить тем, что в результате стерических затруднений, вызываемых заместителем, уровень энергии *n*-электронов в основном состоянии возрастает. При этом снижается энергия $n \rightarrow \pi^*$ -перехода и увеличивается вероятность безызлучательных процессов. В то же время гидроксиметиленовая группировка в положении 8, образующая с гетероциклическим азотом соединения XII водородную связь, повышает энергию $n \rightarrow \pi^*$ -перехода и увеличивает интенсивность флуоресценции [298]:



Для 6-замещенных хинолина, содержащих конденсированные алициклические группировки (XIII), интенсивность флуоресценции зависит от числа метиленовых групп в цикле. Более напряженный пятичленный цикл препятствует $n \rightarrow \pi^*$ -переходу, увеличивая его энергию, что приводит к повышению интенсивности флуоресценции. Соединения типа XIII, содержащие шестичленный цикл, флуоресцируют менее интенсивно [315].

Интересна приведенная в работе [316] зависимость флуоресцентных свойств арилзамещенных хинолина (XIV—XVI) от положения заместителя. 5-Фенилхинолин (XIV) и 6-(4-бифени-



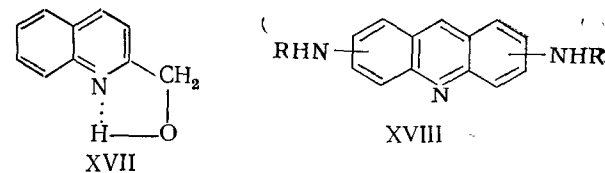
лил)хинолин (XV) в подкисленном метаноле имеют в спектре один максимум флуоресценции, а в нейтральном — два, причем длинноволновый максимум подобен максимуму флуоресценции в кислой среде.

Авторы считают, что в возбужденном состоянии происходит повышение основности хинолинового азота и перенос на него протона из сольватной оболочки с образованием диполя. Направление дипольного момента заместителя у соединения XV способствует такому перераспределению электронной плотности. У соединения XVI направление дипольного момента заместителя не совпадает со смещением электронной плотности в гетероцикле. В результате этого у первого из них — самый большой стоксов сдвиг и два максимума флуоресценции (от протонированной и непротонированной форм), а у второго — только один максимум (от непротонированной формы).

5- и 8-Аминохинолины обладают слабой или умеренной флуоресценцией в среде с низкой диэлектрической проницаемостью и не флуоресцируют в кислой водной или сильной протондонорной среде. Тушение флуоресценции объясняется образованием межмолекулярной водородной связи в возбужденном состоянии [316]. В работе [317] приведены данные о флуоресценции 6- и 7-аминохинолинов в нейтральной, щелочной и кислых средах.

5-Замещенные 8-гидроксихинолина, за исключением 5-нитрозамещенного, флуоресцируют достаточно интенсивно в кислых средах. В связи с этим сделан вывод, что необходимым условием появления флуоресценции является протонирование растворителем гетероциклического азота [319].

Интенсивность флуоресценции замещенных хинолина в большой степени зависит от природы растворителя и убывает при переходе от метанола к циклогексану. В большинстве случаев она в циклогексане составляет 20—30% от интенсивности в метаноле. При наличии внутримолекулярной водородной связи (XVII) эта величина возрастает до 70—80% [298]:



Наряду с преимущественным влиянием водородной связи на флуоресценцию соединений типа XVII немаловажное значение имеют и другие факторы, такие, как диполь-дипольное, диполь-поляризованное и дисперсионное взаимодействия.

Повышение интенсивности флуоресценции производных хинолина, не обладающих внутримолекулярной ВС, под действием вторичной сольватации в полярном растворителе можно объяснить тем, что атомный диполь свободной электронной пары хи-

нолинового азота стабилизируется диполями окружения. В результате этого снижается энергетический уровень n -электронов.

На примере хинолина, изохинолина, фенантридина и 5,6-бензохинолина показано, что растворитель не только изменяет относительное расположение синглетных $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней, но и благоприятствует вибрационному спин-орбитальному взаимодействию между самым нижним $S_{\pi\pi^*}$ - и выше расположенным $S_{\pi\pi^*}$ -состоянием с последующей конверсией на триплетный уровень. Вибрационное взаимодействие более вероятно в углеводородных растворителях. В гидроксилсодержащих растворителях такое взаимодействие незначительно, поэтому интенсивность флуоресценции выше [320].

Исследованы [321] флуоресцентные свойства 2-(индолил-3)-хинолина и его метилзамещенных. Было найдено, что соединения такого типа интенсивно флуоресцируют в полярных растворителях. Квантовый выход у них в 1,5—2 раза выше, чем у индола, и в 4—10 раз выше, чем у хинолина. Энергия синглет-синглетного перехода у 2-(индолил-3)хинолинов на ~ 100 кДж/моль ниже, чем у индола, и на 85 кДж/моль ниже, чем у хинолина. Эти эксперименты позволили авторам утверждать, что между гетарильными ядрами имеется сопряжение.

В качестве флуоресцентных красителей рекомендованы 7-диалкиламинохинолины, содержащие в положении 2 цианили карбомильную, а в положении 3 — гидроксильную или аминогруппу [322].

У акридина, π -система которого значительно больше, чем у хинолина, энергии $S_{\pi\pi^*}$ - и $S_{\pi\pi^*}$ -состояний совпадают, и возникает флуоресценция, подобная флуоресценции антрацена. Акридин флуоресцирует в растворителях различной природы; интенсивность флуоресценции существенно возрастает при переходе от углеводородного растворителя к спирту. Большинство замещенных акридина также обладает интенсивной флуоресценцией, а водные растворы протонированных акридинов флуоресцируют даже при возбуждении дневным светом.

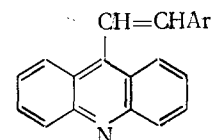
Альберт синтезировал большую группу аминоакридинов (XVIII) конденсацией ароматических диаминов с безводной муравьиной кислотой в присутствии хлорида водорода. Среди синтезированных им соединений наиболее интенсивной флуоресценцией обладают 3,6-диамино-2,7-диметокси-, 3,6-диамино-2,7-диэтокси- и 3,6-бис(метиламино)-2,7-диметилакридины [323].

Монофторзамещенные 9-аминоакридина, полученные циклизацией соответствующих фтордифениламин-2-карбоновых кислот, обладают, за исключением 3-фторизомера, интенсивной зеленой флуоресценцией в кристаллическом состоянии [324]. В спирте эти соединения имеют голубую флуоресценцию. У фторзамещенных N -ацетиламиноакридина в отличие от неацетилированных соединений наблюдается голубая флуоресценция в кристаллическом состоянии и фиолетовая — в спиртовом растворе.

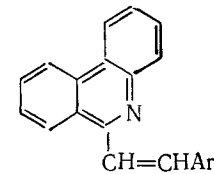
Взаимодействием 9-метиалакридина с ароматическими альдегидами в присутствии ацилгалогенидов в безводном диметилформамиде получены *транс*-9-стирилакридин и его замещенные в фенольном радикале (XIX) [325]. Флуоресцентные свойства этих соединений приведены ниже:

Радикал Ar	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	η
(H)	558	0,31
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	578	0,05
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	579	0,03
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	570	0,42

Введение в стирильный радикал диалкиламиногруппы снижает интенсивность люминесценции, а нитрогруппы — увеличивает. К сожалению, авторы не комментируют наблюдаемую зависимость. Можно предположить, что введение электронодонорного заместителя увеличивает вероятность состояния, связанного с переносом заряда, уже до поглощения кванта света. Как и у пиридиниевых солей [326], это должно сопровождаться уменьшением квантового выхода. Интересно, что аналогичные 6-замещенные фенантридина (XX) не флуоресцируют.

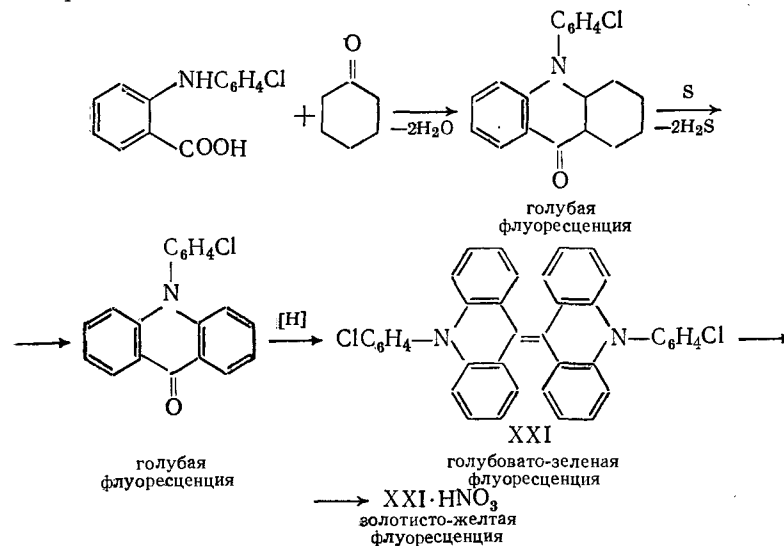


XIX



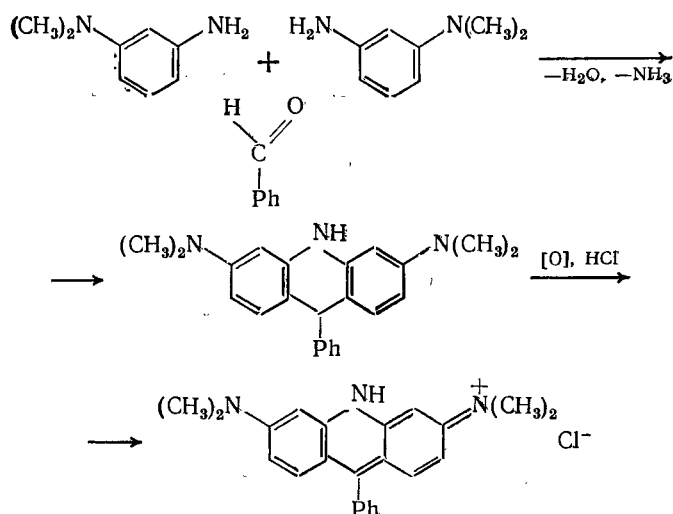
XX

Браун [327] получил нитрат N,N' -бис(n -хлорфенил)диакридина (XXI) и сопоставил флуоресцентные свойства спиртовых растворов этого соединения и полупродуктов его синтеза:



Интенсивно окрашенные производные акридина нашли применение в качестве флуоресцентных красителей. В числе этих красителей — акридиновый оранжевый Р, желтый краситель — сульфат 3,6-диаминоакридина (профлавин) и другие.

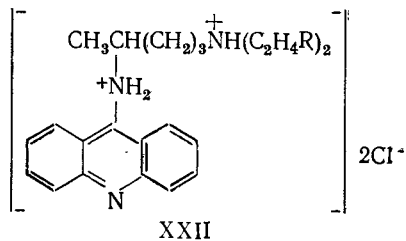
Акридиновый оранжевый Р получают конденсацией N,N-диметил-*m*-фенилендиамина с бензальдегидом и последующим окислением образующегося продукта:



В аналитической химии как флуоресцентные индикаторы используются акридин и некоторые его производные — хлоргидрат 2,7-бис(диметиламино)акридина (акридиновый оранжевый HO), 2,9-диамино-6-этоксинакридин (риванол), хлорметилат 2,7-диаминоакридина (триптафлавин), смесь солей 2-амино-9-(*n*-аминофенил)акридина и его гомологов (фосфин) (гл. 15).

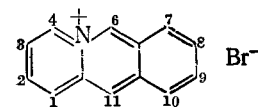
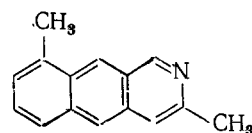
Акридиновый оранжевый HO (в дальнейшем — акридиновый оранжевый) получают по той же схеме, что и акридиновый оранжевый Р, но вместо бензальдегида в реакцию вводят формальдегид.

Яркой желто-зеленой флуоресценцией обладают акрихин (XXII; R=H) и акрихин-иприт (R=Cl), применяемые в биологических исследованиях (гл. 16):



Среди прочих N-гетероциклических флуоресцентных соединений можно назвать 3,8-диметил-2-азаантрацен (XXIII) и

3-метил-8-этил-2-азаантрацен. В спектрах люминесценции этих соединений наблюдается длинноволновый сдвиг и более высокий квантовый выход относительно соответствующих алкилзамещенных антрацена.

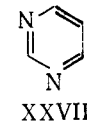
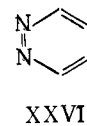
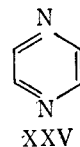


Подробно исследованы флуоресцентные свойства бромида акридазиния (XXIV) [328]. Это соединение имеет в воде голубую флуоресценцию ($\lambda_{\text{макс}}=406$ и 427 нм). Изучение влияния положения заместителей, введенных в катион акридазиния, на интенсивность флуоресценции показало, что самый сильный эффект наблюдается, если заместитель находится в положении 6, самый слабый (практически не влияет) — в положении 9.

ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ АТОМАМИ АЗОТА

Замещение атомами азота двух метиновых групп в бензольном ядре более существенно изменяет спектр поглощения, чем введение одного гетероатома. Меняется положение и интенсивность как $\pi\pi^*$ -, так и $\pi\pi^*$ -полос, наблюдается расщепление $\pi\pi^*$ -уровней. Расщепление сильно зависит от природы гетероатомов и их взаимного расположения. Оно быстро убывает с увеличением расстояния между ними.

В спектре поглощения паров пиразина (XXV) наблюдаются полосы с максимумами в области 280 и 320 нм, отнесенные соответственно к $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходам.



В спектре пиразина (XXVI) максимум $\pi\pi^*$ -полосы расположен при 268 нм, а максимум $\pi\pi^*$ -полосы — при 375 нм. Спектр пиримидина (XXVII) занимает промежуточное положение.

Введение галогенов в пиразин заметно повышает частоты $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Так, введение одного атома хлора повышает эту частоту на 1700, а двух — на 3200 см^{-1} .

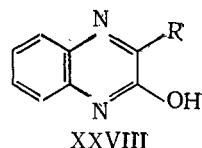
В спектрах поглощения 2-аминопиримидина (XXVIIa) и 2,5-диметил-4-аминопиримидина (XXVIIб) в нейтральных растворах наблюдаются две полосы с максимумами при 34 240 и 44 600 см^{-1} (соед. XXVIIa) и при 36 600 и 42 800 см^{-1} (соед. XXVIIб). Батохромный сдвиг при подкислении и увеличении полярности среды позволил авторам отнести длинноволновую

полосу XXVIIa и коротковолновую полосу XXVIIb к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам. Остальные полосы являются полосами переноса заряда $l \rightarrow a_{\pi}$ -типа и соответствуют переносу заряда с аминогруппы на гетероцикл [329].

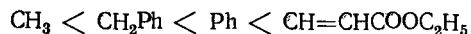
В связи с тем, что нижним возбужденным уровнем у азинов оказывается nl^* -уровень, люминесценция этих соединений малоинтенсивна. Пиразин, пиридазин и пиримидин в замороженных углеводородных растворах обладают nl^* -флуоресценцией и nl^* -фосфоресценцией, причем интенсивность флуоресценции значительно ниже, чем фосфоресценции [295]. В кислой среде короткоживущая фосфоресценция ($\tau = 10^{-2}$ с) исчезает и появляется сдвинутая в коротковолновую область фосфоресценция большей длительности ($\tau = 10^{-1}$ с), приписываемая испусканию из T_{nl^*} -состояния [330]. Введение заместителей в положение 5 пиримидинового цикла увеличивает интенсивность люминесценции.

При исследовании влияния межмолекулярной водородной связи (МВС), обусловленной растворителем, на спектральные свойства азинов установлено, что спектры флуоресценции веществ с МВС в полярных растворителях претерпевают незначительный гипсофлорный сдвиг, но иногда наблюдается батофлорный, вызванный разрывом водородной связи в возбужденном состоянии [331]. Так же как и в случае гетероциклов с одним атомом азота, протонирование азинов приводит к изменению относительного расположения nl^* - и pl^* -уровней и к резкому увеличению интенсивности флуоресценции [332]. Растворы некоторых производных пиримидина в диоксане при комнатной температуре имеют достаточно интенсивную синюю или зеленую флуоресценцию.

Флуоресцентные свойства производных 2-гидроксихиноксалина (XXVIII) изучены в работе [333]



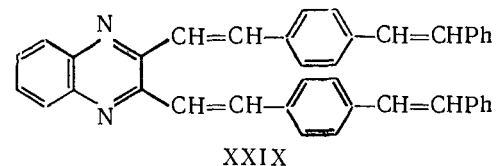
Заместители по их способности увеличивать интенсивность люминесценции спиртовых растворов располагаются в следующий ряд:



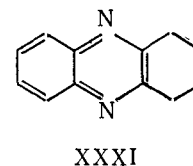
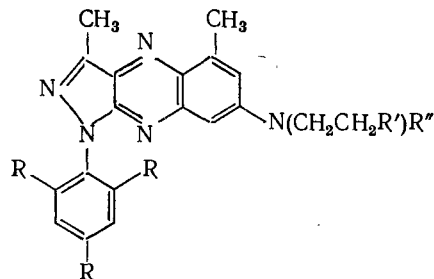
Различие в интенсивности свечения этих соединений в воде, спирте, диоксане и бензоле указывает на то, что наличие водородной связи — решающее условие для возникновения у них флуоресценции.

Производные хиноксалина с длинными цепями сопряженных связей в заместителях (XXIX) интенсивно флуоресцируют в кристаллическом состоянии и в растворах и могут быть исполь-

зованы в качестве органических люминофоров. Практическое применение в качестве флуоресцентных красителей нашли также замещенные пиразоло[3,4-*b*]хиноксалина (XXX; $R=R'=H$, $R''=C_2H_5$ или $R=Cl$, $R'=OH$, $R''=H$) [334].



Незамещенный феназин (XXXI) обладает очень низким квантовым выходом в гексане. Хлор- и метоксипроизводные феназина флуоресцируют достаточно интенсивно и в кристаллическом состоянии, и в растворе [335].



У производных феназина в отличие от других гетероциклических соединений водородная связь и протонирование азота снижают или совсем тушат флуоресценцию. Авторы [335] объясняют это безызлучательной дезактивацией через вибрационные взаимодействия основного и нижнего возбужденного состояний, которые благодаря водородной связи имеют очень низкие энергии.

2,7-Диметил-3,6-диамино-10-фенилфеназин (сафранин Т) используют в аналитической химии при определении рения и сурьмы (гл. 15).

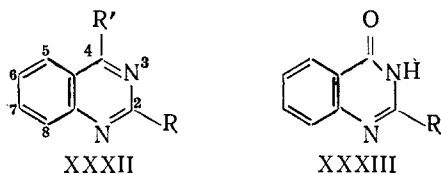
Изучение люминесцентных свойств 1,2-, 2,3-, 3,4-, 1,3-, 2,4- и 1,4-диазафенантронов показало, что люминесценция этих соединений зависит от положения атомов азота и может быть объяснена на основе анализа относительного расположения nl^* - и pl^* -уровней [336].

Достаточно широко изучены флуоресцентные свойства производных пурина. В спектре поглощения незамещенного пурина имеется две полосы с максимумами в области 242 и 263 нм. В метилциклогексане и диоксане при 77 К он не флуоресцирует, а в дихлорэтаноле, метаноле, глицерине наблюдается флуоресценция в области 350—380 нм. Измерения спектров поглощения, флуоресценции и фосфоресценции в разных растворителях указывают на то, что нижним возбужденным синглетным состоя-

нием является состояние $\pi\pi^*$ -типа, а $T^* \rightarrow S_0$ -излучение принадлежит к $\pi\pi^*$ -типу [337]. Введение электронодонорных заместителей сказывается на положении длинноволновой полосы поглощения. В положениях 2 и 8 эти заместители вызывают bathochromный, а в положении 6 — либо bathochromный (SH-группа), либо гипсоchromный сдвиг (ОН-группа) [338]; в положении 9 они практически не влияют на спектральные свойства.

При наличии в положении 2 аминогруппы несвязывающие и возбужденные π^* -орбитали перекрываются в меньшей степени. Поэтому сила осцилляторов $n \rightarrow \pi^*$ -переходов понижается и флуоресценция, обусловленная $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, становится доминирующим процессом. Квантовый выход 2-аминопурина близок к единице. Дополнительное введение заместителей в положение 6, особенно кислородсодержащих, сопровождается при низких температурах ослаблением флуоресценции и появлением фосфоресценции.

Стереизомер 4-гидроксиптеридина с аксиальным расположением гидроксигруппы имеет максимум флуоресценции, который по сравнению с флуоресценцией стереоизомера, имеющего экваториальное расположение гидроксигруппы, смещен в красную область на 5—6 нм. По мнению авторов [339], это связано с тем, что первый изомер характеризуется резонансным и индуктивным взаимодействием между p -электронами O и N, а второй — только индуктивным:



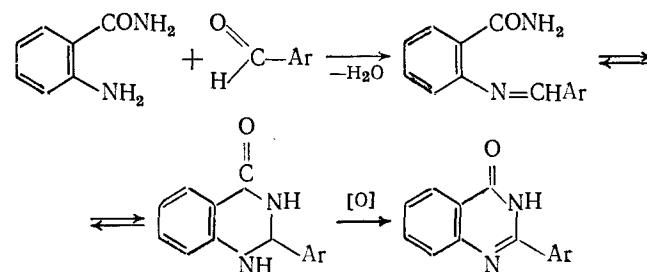
2-Фенил- (XXXII; R = Ph, R' = Cl) и 2-бензолсульфониламинофенил-4-хлорхиназолин (XXXII; R = n -C₆H₄SO₂NH, R' = Cl) люминесцируют в синей области спектра. Люминесценция их кристаллов и растворов в дихлорэтано мало интенсивна [340]. Низкий квантовый выход имеют также 2-фенил-4-пиперидил- и 2-фенил-4-морфолинил-6-метоксихиназолины [341].

Интенсивность люминесценции резко возрастает при переходе к замещенным хиназолинона XXXIII*. 2-(*o*-, *m*- и *n*-Толил)-4-(3*H*)-хиназолиноны и 2-(1-нафтил)-4(3*H*)-хиназолинон обладают синей, а 2-(2-нафтил)-4(3*H*)-хиназолинон — сине-зеленой люминесценцией [342]. Наиболее интенсивное свечение наблюдается при введении аминогруппы в положение 6 или при 6,7-аннелировании бензольного кольца [343].

2-Арилзамещенные хиназолинона получают взаимодействием антралиаида с ароматическими альдегидами с последующей циклизацией образовав-

* Структурные факторы, влияющие на люминесценцию карбонилсодержащих соединений, рассмотрены в гл. 6.

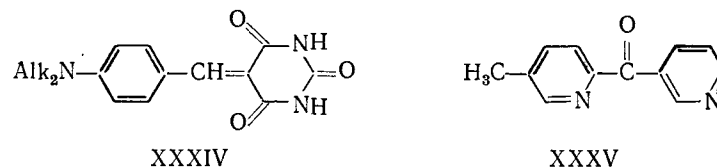
шихся аннлов до дигидрохиназолинонов и окислением их в соответствующие хиназолиноны:



Патент [344] рекомендует использовать 2-арилзамещенные 4(3*H*)-хиназолинона, в частности 2-фенил-, 2-(4-метоксифенил)- и 2-(2-гидроксифенил)-4(3*H*)-хиназолиноны, для получения флуоресцентных композиций (типографских красок, эмалей и др.).

Рекомендуемые патентом соединения интенсивно флуоресцируют в кристаллическом состоянии в областях от фиолетовой до желто-зеленой и обладают высокой устойчивостью к различным воздействиям.

В заключение следует упомянуть о производных барбитуровой кислоты (XXXIV), ярко светящихся в твердом состоянии в оранжево-красной и красной областях спектра.



Простейшее из соединений этого ряда — 5-(4-диметиламинобензилиден)-барбитуровую кислоту получают конденсацией барбитуровой кислоты с *n*-диметиламинобензальдегидом в присутствии щелочных агентов. В зависимости от условий, в которых ведется синтез, образуются продукты с разными люминесцентными характеристиками.

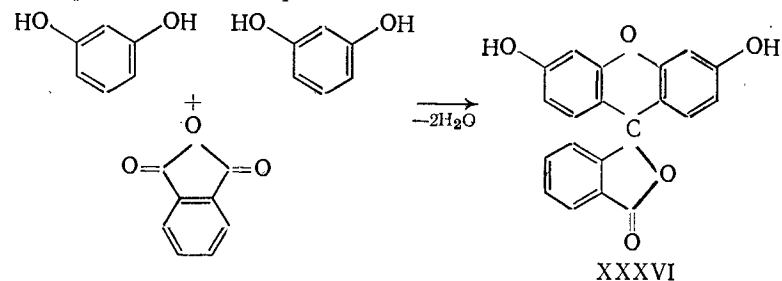
При проведении реакции в водной среде получают люминофор с наиболее высоким квантовым выходом и максимумом люминесценции 630 нм. Осуществление синтеза в безводном бутаноле приводит к образованию соединения с максимумом при 665 нм, но вдвое меньшей интенсивностью [345]. Если проводить синтез в водно-спиртовой среде, то образуется люминофор с промежуточными характеристиками.

В качестве люминофора оранжево-красного свечения рекомендована 5-(4-дибутиламинобензилиден)барбитуровая кислота [346]. Интенсивно флуоресцирующим соединением является и XXXV [347].

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

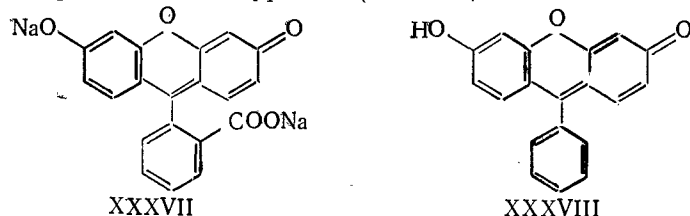
Известен ряд органических люминофоров, содержащих пирановый цикл. К ним относятся такие «классические» люминофоры, как флуоресцеин, родамины и их производные.

Флуоресцеин (XXXVI) получают нагреванием смеси резорцина с фталевым ангидридом до 200 °С:



Он труднорастворим в воде, лучше в спирте. Водно-щелочные растворы флуоресцеина имеют желтовато-красный цвет с сильной зеленой флуоресценцией, заметной при содержании 1 ч. флуоресцеина в 40 млн. ч. воды.

При обработке флуоресцеина содой или разбавленным раствором гидроксида натрия образуется хорошо растворимая в воде двунариевая соль — уранин (XXXVII):



Флуоресцеин и 6-гидрокси-9-фенилфлуорон (XXXVIII) в водно-щелочной среде имеют совершенно одинаковые по характеру и положению максимумов спектры флуоресценции, но различаются квантовыми выходами. У флуоресцеина квантовый выход составляет 0,92, а у гидроксифенилфлуорона — только 0,21. Авторы работы [348] считают, что карбоксилат-ион у флуоресцеина способствует более упорядоченному расположению молекул воды, окружающих возбужденную молекулу. Это как бы повышает ее жесткость и препятствует безызлучательной потере энергии. Такое объяснение подтверждается также тем, что в кислых средах, где карбоксилат-ион отсутствует, интенсивность флуоресценции обоих соединений одинакова.

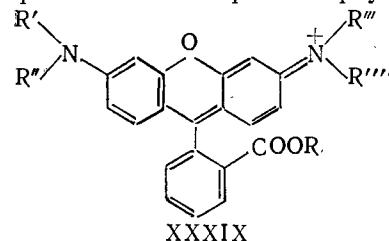
Сопоставление флуоресцентных свойств водных растворов флуоресцеина, его монометильного и диметильного простых эфиров, а также сложного метилового эфира при различных рН показало, что флуоресцеин в растворах существует в виде одновалентного катиона (рН < 1), нейтральной лактоноидной

структуры XXXVI (рН=3), одновалентного (рН=5÷6) и двухвалентного анионов (рН > 8). Все формы, за исключением лактоноидной, флуоресцируют, причем наибольшая интенсивность флуоресценции характерна для одно- и двухвалентного анионов [349].

Данных о влиянии заместителей на люминесценцию флуоресцеина мало. Исследовались главным образом галогенпроизводные. Из данных [350] следует, что время жизни возбужденного состояния убывает с увеличением порядкового номера галогена, у иодпроизводного оно меньше, чем у бромпроизводного. Одновременно с уменьшением времени жизни снижается и квантовый выход [351]. Зависимость квантового выхода галогенпроизводных флуоресцеина от числа и места введенных заместителей видна из табл. 7.

Флуоресцеин и его производные применяются главным образом как флуоресцентные метчики, например, при исследовании подземного течения рек (гл. 17). Флуоресцеинизиоцианат используется в биологических исследованиях для метки белков (гл. 16).

Родамины (XXXIX) в отличие от флуоресцеина содержат не гидроксигруппы, а незамещенные или замещенные аминогруппы. Эти соединения флуоресцируют в более длинноволновой, чем флуоресцеин, области спектра. Их жидкие и твердые растворы обладают оранжевой или красной флуоресценцией.



Незамещенный родамин получают конденсацией *m*-аминофенола с фталевым ангидридом в присутствии серной кислоты. Наиболее высокий выход достигается, если реакцию ведут при 180 °С в течение 4—6 ч [352].

Для получения родаминов с алкилированными или арилированными аминогруппами в реакцию вместо *m*-аминофенола вводят его соответствующие *N*-замещенные.

Замещение в аминогруппах родамина атомов водорода этильными радикалами вызывает батохромный и батофлорный сдвиги в спектрах и незначительно повышает выход флуоресценции. Введение арилалкильных радикалов вызывает в спектрах поглощения и флуоресценции те же изменения, тем более значительные, чем больше длина алкильной цепи. Выход флуоресценции в этом случае остается почти таким же, как у незамещенного родамина.

Арилирование аминогрупп сильно снижает квантовый выход и вызывает дальнейшее смещение максимумов поглощения и флуоресценции в сторону длинных волн.

Таблица 7. Спектрально-люминесцентные характеристики галогенпроизводных флуоресцеина (растворитель — 0,01 моль КОН в 95%-ном этаноле [351])

Замещенное флуоресцеина	Поглощение		Флуоресценция	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	η
Флуоресцеин	499	9,23	525	0,97
2-Br	508	10,8	529	0,86
4-Br	508	8,68	530	0,81
2,4-Br ₂	512	10,6	533	0,85
2,4-Br ₂	514	9,93	534	0,70
2,7-Br ₂	513	11,7	534	0,76
4,5-Br ₂	513	9,41	537	0,65
2,4,5-Br ₃	520	10,9	540	0,66
2,4,7-Br ₃	518	12,3	538	0,72
2,4,5,7-Br ₄	526	11,2	544	0,67
2,4,5,7-I ₄	532	10,8	554	0,08
I ₄ Cl ₄	560	9,04	575	0,11

Известны родамины несимметричного строения. Квантовый выход у N-фенил-N'-бензилродамина в 15 раз, а у N-фенил-N'-(β-фенилэтил)- и N-фенил-N'-(β-фенилизопропил)родаминов в 7—8 раз меньше, чем у соответствующих симметричных арилалкильных производных [353].

Существенное влияние на характер электронных спектров и механизм тушения флуоресценции родаминов оказывает внутримолекулярный перенос заряда. Замещение водорода аминогруппы вызывает изменение ее ионизационного потенциала и, следовательно, уменьшает или увеличивает вероятность переноса заряда. Это проявляется в линейной зависимости интенсивности полосы внутримолекулярного переноса заряда от ионизационного потенциала замещенной аминогруппы [354].

По влиянию заместителей на флуоресценцию родамины делятся на две группы. К первой относятся соединения, содержащие алкильные или арилалкильные заместители, ко второй — соединения с арильными заместителями.

Для первой группы характерна зависимость квантового выхода от положения полосы флуоресценции: чем больше bathochromный сдвиг, тем меньше квантовый выход. Отсутствие такой зависимости у родаминов второй группы, по-видимому, связано с тем, что арильные заместители понижают основность аминогруппы и тем самым уменьшают вероятность внутримолекулярного переноса заряда.

Наиболее интересны как люминофоры родамин С (XXXIX; R=H, R'=R''=R'''=R''''=C₂H₅) и родамин 6Ж (XXXIX; R'=R''=H, R=R''=R'''=C₂H₅), получившие широкое практическое применение.

Для флуоресцеина, родамина и их производных характерно концентрационное тушение. Изучению его причин посвящено

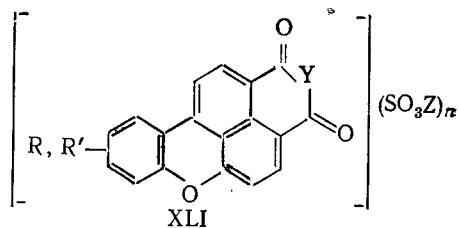
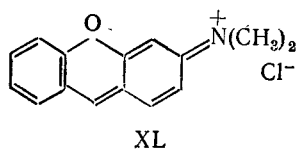
большое число работ. Так, считают, что тушение объясняется увеличением с ростом концентрации вероятности появления димеров. Безызлучательная дезактивация энергии возбуждения может происходить и вследствие образования в возбужденном состоянии эксимеров или из-за димеров, уже существующих в растворах до возбуждения. Спектр флуоресценции с ростом концентрации смещается в длинноволновую область.

Левшин с сотр. показали, что основной причиной концентрационного тушения люминесценции растворов родаминовых красителей является поглощение возбуждающего света нелюминесцирующими ассоциатами в широком интервале концентраций [355].

Родамины, содержащие свободные и этерифицированные карбоксильные группы, при увеличении концентрации в полярных и в смесях полярных и неполярных растворителей ведут себя неодинаково. Рост концентрации родамина С в этанольных растворах в области $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ М приводит к длинноволновому смещению спектров поглощения и флуоресценции и к падению световыходов [356]. Авторы работ [356, 357] объясняют это смещением равновесия $[\text{RCOOH}]^+ \rightleftharpoons [\text{RCOO}^-]^+ + \text{H}^+$ в сторону недиссоциированного катиона. Ассоциация молекул родамина С наблюдается лишь при больших концентрациях ($\approx 1 \cdot 10^{-2}$ М). В то же время у родамина 6Ж длинноволновый сдвиг отсутствует и световыход остается практически постоянным вплоть до концентраций, при которых начинается образование ассоциатов.

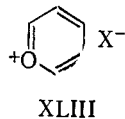
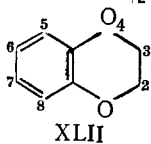
В смесях полярных и неполярных растворителей процесс ассоциации определяется возможностью образования водородных связей между мономерными молекулами красителей. Ассоциаты образуют только те из них, которые содержат NH-группы, например родамин 6Ж [358]. Полярные растворители, образуя водородные связи с красителями, затрудняют ассоциацию. Поэтому наиболее интенсивно процесс ассоциации происходит в практически неполярных средах. Так, для родамина 6Ж обнаружено, что ассоциаты в бинарной смеси 99,8%-ного тетрахлорида углерода и 0,2%-ного бутанола состоят из 15—20 молекул, в то время как в смесях, содержащих, например, 40% спирта, образуются димеры красителя. Сложные ассоциаты благодаря более компактной упаковке молекул способны люминесцировать, но квантовый выход не превышает 0,02%; спектр их свечения сдвинут в красную область по сравнению со спектром мономера [359]. На интенсивность люминесценции мономерных молекул родаминов сильное влияние оказывает pH раствора [357, 360].

Родамины широко используются для флуоресцентного крашения различных полимеров, при получении дневных флуоресцентных пигментов, в оптических квантовых генераторах и для других целей. Флуоресцеин, его галогензамещенные, родамины и близкий им по строению пиронин Ж (XL) хорошо зарекомендовали себя как флуоресцентные реагенты.



Водорастворимые бензксантеновые красители общей формулы XLI ($Y=O, NR$; R и $R'=H, Alk$; $Z=H$, щелочной металл или аммониевый катион; $n=1\div 3$) рекомендован для приготовления флуоресцентных чернил [361].

Среди других кислородсодержащих гетероциклических соединений следует упомянуть производные 1,4-бензодиоксана (XLII) с заместителями в положениях 5, 6 и 8. Люминесцентные свойства больше зависят от природы, чем от числа и положения заместителей. Наиболее интенсивной люминесценцией обладают хлорзамещенные [362].



Рассмотрим люминесцентные свойства солей пирилия (XLIII). Структурной основой этих соединений является пирановый цикл, несущий положительный заряд. Связывание неподеленной пары электронов кислорода и увеличение положительного заряда на нем в основном состоянии повышает энергию $n\rightarrow\pi^*$ -перехода и делает более вероятным излучательный процесс. В спектре поглощения перхлората пирилия имеются две полосы с максимумами при 219 и 269 нм.

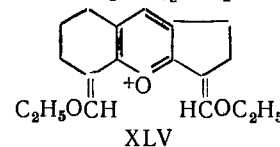
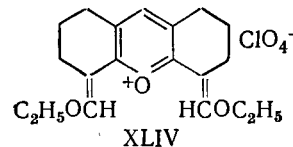
Введение заместителей усложняет спектр. В спектрах перхлоратов 2,6-диметил-4-арилпирилия появляются интенсивные полосы, связанные с внутримолекулярным переносом заряда от ароматического заместителя на катион. При замене в положениях 2 и 6 метильных радикалов арильными возникает еще ряд полос. Как и в большинстве других случаев, природа заместителя заметно влияет на положение длинноволновых полос. Введение электронодонорной группы в положения 2 и 6 вызывает гипсохромный сдвиг [363]. Все полосы, наблюдаемые в спектрах солей пирилия, имеют $\pi\pi^*$ -характер. Полосы, соответствующие $n\rightarrow\pi^*$ -переходам, не обнаружены [364].

Арилзамещенные соли пирилия флуоресцируют в растворах и в кристаллическом состоянии. При изучении люминесцентных свойств пирилиевых солей в ацетонитриле обнаружено [365], что введение различных алифатических заместителей в 2,4-дифенилпирилиевый катион мало изменяет спектр люминесценции, но сильно сказывается на интенсивности свечения. Стерические

препятствия, мешающие сопряжению пирилиевого цикла с арильным радикалом в положении 4, снижают интенсивность флуоресценции, практически не изменяя положения максимума. Введение в фенильный радикал, находящийся в положении 2, заместителей, обладающих положительным мезомерным эффектом, вызывает батофлорный сдвиг у хлор-, изопропил- и метоксизамещенных соответственно на 10, 15 и 70 нм. Интенсивность флуоресценции растет в ряду: $H < Cl < \text{изо-C}_3\text{H}_7 < \text{OCH}_3$ [365].

Незамещенный пирилиевый катион или катион, содержащий только алкильные заместители, не флуоресцируют. Наличие хотя бы в одном из положений пирилиевого цикла фенильного радикала приводит к появлению флуоресценции. Увеличение числа фенильных радикалов сопровождается повышением квантового выхода.

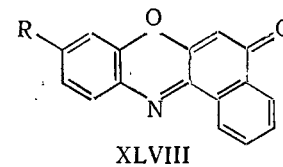
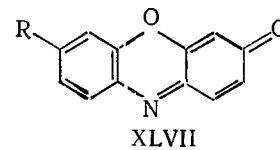
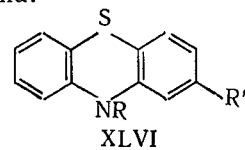
Интенсивная люминесценция солей пирилия позволила рекомендовать их в качестве органических люминофоров с высокой фотоустойчивостью [366]. Они люминесцируют в кислых и нейтральных средах. В качестве люминофоров, светящихся в различных областях спектра, включая красную, предложено использовать 4-арил- и 4-стирилпирилийперхлораты [367]. Люминофоров красного свечения XLIV и XLV рекомендованы в качестве рабочих веществ для жидкостных лазеров [368]:



Большую группу кислородсодержащих люминесцентных веществ составляют кумарины и изокумарины. Ввиду того, что существенное влияние на их люминесцентные свойства оказывает имеющаяся в молекуле карбонильная группа, кумарины рассмотрены в гл. 6, посвященной карбонилсодержащим люминофорам.

ЦИКЛЫ С ДВУМЯ РАЗЛИЧНЫМИ ГЕТЕРОАТОМАМИ

К числу соединений, содержащих в шестичленном цикле различные гетероатомы, относятся производные фенотиазина и фенксаина:

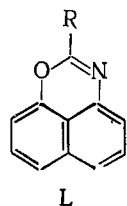
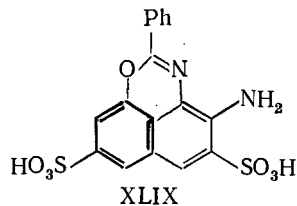


Интенсивная люминесценция фенотиазинов (XLVI) используется для их качественного и количественного определения в растворах. Автор работы [369], изучавший влияние заместителей на люминесценцию фенотиазинов [XLVI; $R = (CH_2)_nN(CH_3)_2$, R' — заместители различной природы], указывает, что R' влияет на интенсивность в большей степени, чем R , связанный с азотом гетероцикла. Для R' интенсивность свечения растет в ряду: $Cl < CF_3 < OCH_3 < N(CH_3)_2$.

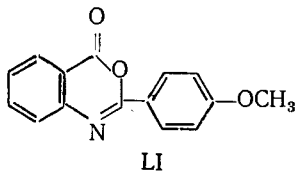
Изучению связи люминесценции со строением феноксазинов и феноксазинонов посвящена работа [370]. Эти соединения в кристаллическом состоянии не флуоресцируют, но светятся в спиртовых растворах. Максимум флуоресценции незамещенного феноксазина расположен в фиолетовой части спектра. У феноксазинонов вследствие хиноидной структуры спектр сдвигается в длинноволновую область.

Электронодонорные заместители в *para*-положении к гетероциклическому азоту феноксазинонов еще больше смещают максимум флуоресценции в сторону длинных волн. Батофлорный сдвиг зависит от природы и размера заместителя. Введение заместителя в какое-либо иное положение гасит флуоресценцию. Таким образом, флуоресценция возникает только в том случае, когда заместитель благоприятствует смещению электронов вдоль цепи сопряженных связей гетероциклической системы и является электронодонорным. Интенсивной флуоресценцией обладает, например, соединение XLVIII [$R = N(C_2H_5)_2$, $\lambda_{\max} = 623$ нм].

Производные 1,3-оксазина XLIX и L также флуоресцируют. Водные растворы первого из них имеют желто-зеленую флуоресценцию [371], а у соединений L ($R = \text{Alk}, \text{Ar}$) в органических растворителях — синее свечение [372].



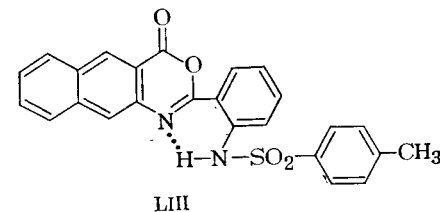
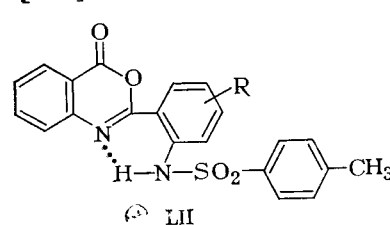
В качестве люминофора сине-фиолетового свечения рекомендован 2-(4-метоксибензил)-4*H*-3,1-бензоксазин-4-он (LI)



образующийся при нагревании антралиновой кислоты с хлорангидридом *n*-метоксибензойной кислоты в пиридине [373].

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Как уже указывалось, внутримолекулярная водородная связь существенно изменяет флуоресцентные свойства соединений. Для спектров люминесцентных соединений с внутримолекулярной ВС характерен аномально большой стоксов сдвиг, обусловленный энергетическими потерями на перенос протона при переходе в возбужденное состояние. Наиболее обстоятельно этот вопрос рассмотрен на примере обладающих внутримолекулярной водородной связью замещенных 2-арил-4*H*-3,1-бензоксазинона-4 (LII), образующихся при нагревании антралиновой кислоты или ее замещенных с *n*-толуолсульфохлаоридом в пиридине [374]:



Введение тозиламиногруппы в *ortho*-положение фенильного кольца 2-фенил-4*H*-3,1-бензоксазинона-4 приводит к появлению в спектре поглощения новой длинноволновой полосы — полосы внутримолекулярного переноса заряда, расположенной в области 340—360 нм. Одновременно наблюдается коренное изменение люминесцентных свойств. Если 2-фенил-4*H*-3,1-бензоксазинона-4 обладает малоинтенсивной сине-фиолетовой флуоресценцией, то аналогичное соединение с ВС в кристаллах и в замороженных растворах интенсивно люминесцирует в желто-зеленой области спектра. Как и у азометинов с внутримолекулярной ВС, здесь наблюдается флуоресценция (время жизни в возбужденном состоянии 10^{-9} с). Аналогичными свойствами обладает и 2-(2-тозиламинофенил)-4*H*-нафто-[2,3-*d*]-1,3-оксазинона-4 (LIII), но максимум его флуоресценции несколько сдвинут в длинноволновую область.

На флуоресцентные свойства существенное влияние оказывает не только наличие, но и прочность внутримолекулярной водородной связи. Введение электронодонорных заместителей в *para*-положение к тозиламиногруппе ослабляет прочность ВС в основном состоянии. Поэтому в возбужденном состоянии энергетические затраты на перенос протона больше. Максимум флуоресценции этих соединений смещен в сторону длинных волн, а интенсивность свечения понижена. Электроноакцепторные заместители действуют в обратном направлении.

Для 8-метансульфофиламино-, 8-бензолсульфофиламино- и 8-толуолсульфофиламинохинолинов также характерна флуорес-

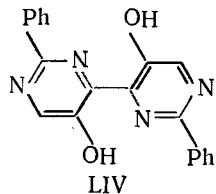
ценция с аномально большим стоксовым сдвигом (12 000—14 000 см⁻¹) [375]. Аналогичные закономерности наблюдаются в спектрах 2-(2-тозиламинофенил)бензоксазолов [376] и 2-(2-тозиламинофенил)-бензимидазолов [377].

Большой интерес представляет флуоресценция нитрозамещенных 2-(2-тозиламинофенил)-4*H*-3,1-бензоксазинона-4. Несмотря на то, что максимум поглощения этих соединений расположен до 500 нм и, согласно существующему мнению, может иметь место безызлучательная конверсия $S_{\pi\pi^*} \xrightarrow{h\nu} T_{\pi\pi^*} \xrightarrow{h\nu} T_{\pi\pi^*}$, они достаточно интенсивно флуоресцируют. Объясняют [378] это явление тем, что уровень, с которого происходит испускание, возникающий в результате перемещения протона в возбужденном состоянии, расположен ниже, чем $T_{\pi\pi^*}$ -уровень, и тушения флуоресценции не происходит.

Высокая интенсивность свечения 2-(2-арилсульфониламинофенил)-4*H*-3,1-бензоксазинона-4 и их замещенных позволили рекомендовать эти соединения в качестве эффективных органических люминофоров [379], использовать их при изготовлении люминесцентных почтовых марок для автоматической сортировки писем, люминесцентных кодированных карт.

Наличие внутримолекулярной ВС оказывает благоприятное влияние на флуоресценцию и в ряду 4(3*H*)-хиназолинона. В качестве люминофоров рекомендованы 2-(2-гидроксифенил)-4(3*H*)-хиназолиноны [380] и 2-(2-ациламинофенил)-4(3*H*)-хиназолиноны [381].

К группе люминесцентных гетероциклических соединений с внутримолекулярной ВС следует отнести 4,4'-бис(2-фенил-5-пиримидинол) (LIV), светящийся в желтой области спектра. Его вводят в лаки и полимерные композиции [382].



ГЛАВА 6

КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Для спектров поглощения большинства карбонилсодержащих соединений характерно наличие $\pi\pi^*$ -полосы, обусловленной электронным переходом в карбонильной группе. Эта полоса малоинтенсивна ($\lg \epsilon = 2$) и в спектрах ароматических альдегидов и кетонов находится в области 30 000—26 000 см⁻¹.

В тех случаях, когда длинноволновая полоса связана с $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, флуоресценция отсутствует. Бензальдегид и

бензофенон, у которых низшие возбужденные S_1^* - и T -состояния являются состояниями $\pi\pi^*$ -типа, не флуоресцируют и обладают лишь короткоживущей фосфоресценцией ($\tau = 10^{-4} \div 10^{-2}$ с).

С увеличением цепи сопряжения в ароматическом или гетероциклическом радикале, связанном с карбонильной группой, положение $\pi\pi^*$ -полос изменяется мало, в то время как $\pi\pi^*$ -полосы смещаются в сторону длинных волн. Для 1- и 2-нафтольных альдегидов, фенил-(4-бифенилил)кетона — соединений с более длинной цепью сопряжения, имеющих низшее S_1^* -состояние $\pi\pi^*$ -типа, а низшее T -состояние $\pi\pi^*$ -типа, характерна длительная фосфоресценция $\pi\pi^*$ -типа. Структура спектра фосфоресценции определяется преимущественно частотами скелетных колебаний ароматических колец [383].

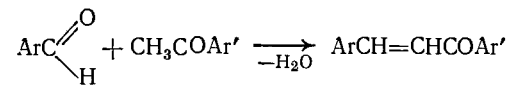
В тех случаях, когда энергия $S_{\pi\pi^*}$ -состояния ниже энергии $T_{\pi\pi^*}$ -состояния, а инверсия состояний маловероятна, появляется флуоресценция.

Изменению относительного расположения $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ -уровней энергии и появлению флуоресценции у карбонилсодержащих соединений способствуют и другие структурные факторы, среди которых очень важны такие, как введение электронодонорных заместителей в π -систему, связанную с карбонильной группой, а также образование внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей с участием СО-группы [384]. Благодаря этому многие органические соединения с карбонильной группой обладают интенсивной флуоресценцией.

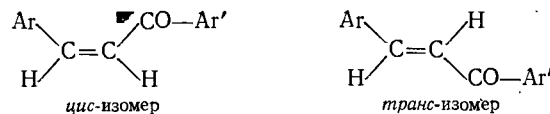
Эффективные люминофоры, принадлежащие к различным классам карбонилсодержащих веществ, вследствие доступности получили широкое практическое применение. Некоторые из них рассмотрены в настоящей главе.

α,β -НЕНАСЫЩЕННЫЕ КЕТОНЫ

α,β -Ненасыщенные кетоны (халконы) обычно получают кротоновой конденсацией ароматических альдегидов с метиларилкетонами в спиртово-щелочной среде:



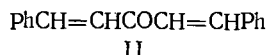
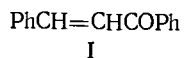
Для них характерна *цис-транс*-изомерия, обусловленная взаимным расположением заместителей относительно двойной связи виниленовой группы:



Каждый из геометрических изомеров в свою очередь может существовать в виде двух копланарных конформаций, различающихся расположением групп СО и СН=СН относительно соединяющей их связи, порядок которой значительно больше, чем у обычной простой связи (*s-цис*- и *s-транс*-конформеры).

Обычно в процессе синтеза получают *транс*-изомеры халконов с *S*-цис-расположением карбонильной и виниленовой групп.

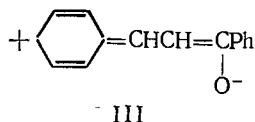
В спектрах поглощения бензальацетофенона (I) и дибензальацетона (II) длинноволновая полоса обусловлена $n \rightarrow \pi^*$ -переходом:



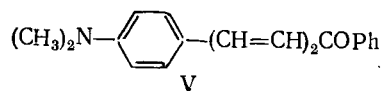
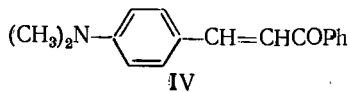
Эти соединения не флуоресцируют из-за высокой вероятности интеркомбинационной конверсии из $S_{\pi\pi^*}$ в $T_{\pi\pi^*}$ -состояние. Несмотря на то, что низшим состоянием этих молекул является $T_{\pi\pi^*}$ -состояние, они не фосфоресцируют, как и другие соединения с цепочечной структурой [7, с. 139].

$\pi\pi^*$ -Полоса в спектре бензальацетофенона, лежащая в более коротковолновой области, чем $\pi\pi^*$ -полоса, обусловлена электронным переходом, локализованным в циннамоильной группировке, и является полосой внутримолекулярного переноса заряда с ароматического кольца на пропеноновую группу [385, 386].

Возбужденное состояние молекул бензальацетофенона можно представить набором резонансных структур, среди которых наиболее важен биполярный ион (III):



Введение электронодонорных заместителей в *para*-положение бензольного ядра циннамоильной группировки должно при возбуждении молекул способствовать образованию этого иона и батохромному смещению $\pi\pi^*$ -полосы в спектре с изменением относительного расположения уровней энергии и вследствие этого появлению флуоресценции. Действительно, при введении в циннамоильный фрагмент молекул многих халконов диметиламиногруппы, вступающей в донорно-акцепторное взаимодействие с карбонильной группой, образуются флуоресцентные вещества. Соединение IV в толуольном растворе флуоресцирует в сине-зеленой области спектра, хотя и с небольшим квантовым выходом (0,03) [387].



Интересно, что перемещение диметиламиногруппы в *para*-положение другого фенильного радикала не приводит к появлению флуоресценции. По-видимому, кроме достаточно сильного донорно-акцепторного взаимодействия необходимо наличие более длинной цепи сопряженных двойных связей между диметиламино- и карбонильной группой.

Исследование спектров поглощения и люминесцентных свойств соединения IV и его винилога V в различных растворителях [385] показало, что с увеличением полярности растворителя электронные спектры этих веществ смещаются в длинноволновую область, но это смещение в спектрах поглощения и флуоресценции разное.

При переходе от раствора в гептане к раствору в диметилформамиде полоса флуоресценции соединения IV смещается на 3800, а полоса поглощения — на 2000 см^{-1} ; у соединения V — соответственно на 4500 и 1500 см^{-1} . Квантовый выход флуоресценции с ростом полярности растворителя резко увеличивается и достигает в диметилформамиде у соединения IV — 0,60, а у V — 0,80.

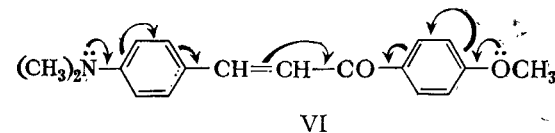
Значительная разница между дипольными моментами обоих веществ в основном ($17,53 \cdot 10^{-30}$ Кл·м у IV и $18,27 \cdot 10^{-30}$ у V) и в первом электронном возбужденном состояниях ($37 \cdot 10^{-30}$ и $43,7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) свидетельствуют об увеличении полярности и, следовательно, об усилении донорно-акцепторного взаимодействия при возбуждении молекул. Усиление этого взаимодействия при увеличении полярности растворителя считают [386] основной причиной роста квантового выхода и более длинноволнового смещения флуоресценции по сравнению с поглощением.

Сравнение спектрально-люминесцентных характеристик соединений IV и V показывает, что донорно-акцепторное взаимодействие растет с удлинением цепи сопряженных двойных связей между карбонильной и диметиламиногруппой. Это находит отражение в больших значениях квантового выхода и стоксова сдвига у халкона V.

В работе [387] прослежено влияние заместителей на цвет и интенсивность свечения некоторых *n*-диметиламинозамещенных халконов. Незамещенное бензольное ядро у соединения IV при возбуждении молекул не участвует в образовании биполярной резонансной структуры, но тем не менее влияет на флуоресценцию. При замене его метильной группой флуоресценция исчезает, максимум поглощения претерпевает большое гипсохромное смещение ($\Delta\lambda = 36$ нм).

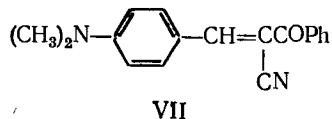
Введение в *para*-положение этого ядра атома хлора усиливает электроноакцепторное влияние карбонильной группы и ее взаимодействие с диметиламиногруппой; интенсивность свечения повышается, максимумы поглощения и флуоресценции сдвигаются в сторону длинных волн.

Наоборот, метоксильная группа (VI) противодействует донорно-акцепторному взаимодействию в циннамоильной группировке, вызывает гипсохромный сдвиг и ослабляет флуоресценцию:



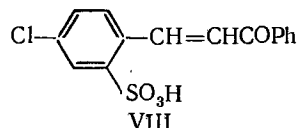
Замещение связанного с СО-группой фенильного радикала у соединения IV 2-фурильным, 2-тиенильным или 2-селениенильным радикалами вызывает длинноволновый сдвиг максимумов поглощения и флуоресценции и увеличение интенсивности свечения соответственно в 2, 3,7 и 5,2 раза. Этот эффект объясняют [387] повышенной поляризуемостью гетероциклов по сравнению с таковой у бензола. Так же, но значительно сильнее, действует 2-хинолильный радикал, обладающий электроноакцепторными свойствами. Яркая флуоресценция отмечена у аналогичного соединения с 3-индолным радикалом [388].

Рост интенсивности свечения наблюдается при замещении водорода при α -атоме углерода цианогруппой (VII). При этом усиливается электроноакцепторное влияние группировки, взаимодействующей по цепи сопряженных связей с диметиламиногруппой.



Еще эффективнее донорно-акцепторное взаимодействие у аналогичного соединения, не являющегося халконом и содержащего вместо СО-группы сульфонильную группу. Среди соединений этого ряда известны люминофоры с оранжево-красным свечением.

Интересными и ценными в практическом отношении свойствами обладает 4-хлор-2-сульфобензальацетофенон (VIII) [389]:



Этот кетон в твердом состоянии имеет ярко-желтую окраску и интенсивную желто-зеленую люминесценцию. В присутствии влаги вещество становится бесцветным и исчезает флуоресценция. Аналогичным образом соединение VIII ведет себя в присутствии спиртов. После высушивания порошка восстанавливаются его первоначальные свойства.

Натриевая соль соединения VIII при высушивании остается почти бесцветной. По-видимому, интенсивная желтая окраска порошка свободной сульфокислоты связана с взаимодействием карбонильной и сульфогрупп в молекулах или, что более вероятно, между молекулами сульфокетона. Исследование ИК-спектров указывает на участие карбонильной группы во взаимодействии типа водородной связи.

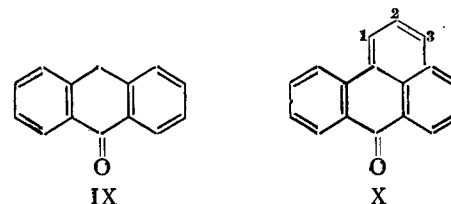
По-видимому, в присутствии воды и спиртов благодаря конкурирующему влиянию их гидроксильных групп образование водородных связей между сульфо- и карбонильными группами

становится невозможным, что и приводит к потере флуоресцентных свойств.

4-Хлор-2-сульфобензальацетофенон использован для обнаружения малых количеств воды (0,005—0,01% и выше) в углеводородных средах.

ПРОИЗВОДНЫЕ АНТРОНА

Молекула антрона (IX) имеет более жесткую и плоскую структуру, чем у бензофенона, но из-за высокой вероятности $S_1^* \rightarrow T$ -конверсии антрон не флуоресцирует; его растворы обладают короткоживущей $пл^*$ -фосфоресценцией [7, с. 175].



К числу органических люминофоров, содержащих группировку антрона и получивших практическое применение, относятся производные бензантрона (X).

В твердом состоянии и в углеводородных растворителях незамещенный бензантрон не люминесцирует. В гидроксилсодержащих растворителях наблюдается заметный батохромный эффект в спектре поглощения и появляется люминесценция, обусловленная образованием МВС с растворителем [390].

При фотовозбуждении растворенных в спиртах молекул бензантрона повышается их протоноакцепторная способность и энергия водородных связей возрастает по сравнению с их энергией в основном состоянии; энергия $пл^*$ -уровня снижается, полосы, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом, значительно смещаются в сторону длинных волн. $пл^*$ -Уровень становится наиболее низким по энергии, и бензантрон начинает люминесцировать.

Практическое значение как люминофор приобрел 3-метоксибензантрон, обладающий желто-зеленым свечением в твердом состоянии ($\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм) и в различных, в том числе углеводородных, растворителях [391].

Его получают бромированием бензантрона с последующим замещением атома брома метоксигруппой при нагревании 3-бромбензантрона с метанолом в щелочной среде под небольшим давлением. Технический продукт для удаления тушащих примесей подвергают последовательной перекристаллизации из различных органических растворителей и обрабатывают оксидом алюминия [391].

Левченко и Подгорная, исследовавшие люминесцентные свойства 3-метоксибензантрона, объяснили появление у него люминесценции в твердом состоянии и в углеводородных растворителях донорно-акцепторным взаимодействием метокси- и карбонильной групп [390], а Проскуракова и Нурмухаметов

указали, что результатом этого взаимодействия является изменение взаимного расположения энергетических уровней возбужденного состояния [7, с. 51].

В метаноле и в уксусной кислоте полосы поглощения и люминесценции 3-метоксибензантраона вследствие образования МВС претерпевают большое длинноволновое смещение относительно спектра раствора в толуоле ($\lambda_{\text{макс}}$ люминесценции в толуоле — 495 нм, в метаноле — 555 нм, в уксусной кислоте — 570 нм).

Абсолютный квантовый выход фотолюминесценции 3-метоксибензантраона в толуоле невелик ($\sim 0,1$), но значительно увеличивается в гидроксилсодержащих растворителях: в метаноле до $\sim 0,2$, в уксусной кислоте до $\sim 0,3$. ИК-спектры поглощения свидетельствуют о повышенной способности 3-метоксибензантраона к образованию водородной связи с метанолом. Прочность этой связи выше, чем у бензантраона [390].

3-Аминобензантрон поглощает и излучает свет в более длинноволновой области, чем 3-метоксибензантрон, и имеет в толуоле оранжевую люминесценцию. Батохромный сдвиг в спектре поглощения при введении в бензантрон метоксигруппы составляет 40, а при введении аминогруппы — 90 нм [392].

У 4-аминобензантраона цепь сопряжения между карбонилем и аминогруппой короче, чем у 3-аминобензантраона, и это существенно сказывается на спектрах толуольного раствора. Наблюдается коротковолновое смещение максимумов поглощения и люминесценции (относительно 3-аминобензантраона) соответственно на 65 и 50 нм [393].

В молекулах 2-метокси- и 2-аминозамещенных бензантраона отсутствует сопряжение между СО-группой и электронодонорным заместителем, на основании чего можно было предположить, что эти соединения не должны люминесцировать в углеводородных растворителях. Это предположение оказалось справедливо только для 2-метоксибензантраона, не светящегося в толуоле и поглощающего свет в этом растворителе в области более коротких волн, чем 3-метоксибензантрон ($\Delta\lambda = 15$ нм). В метаноле и в уксусной кислоте максимумы люминесценции 2-изомера смещены гипсохромно на 50 нм по отношению к таковым 3-изомера и занимают промежуточное положение между $\lambda_{\text{макс}}$ бензантраона и 3-метоксибензантраона [392].

2-Аминобензантрон, вопреки ожиданию, люминесцирует в толуоле более интенсивно, чем 3- и 4-изомеры. Появление у него люминесценции связано с образованием ассоциатов за счет СО-группы одной молекулы и водорода NH_2 -группы другой. В спектре поглощения 2-аминобензантраона в толуоле наряду с полосой с максимумом 370 нм наблюдается более длинноволновая довольно интенсивная полоса с максимумом при 435 нм, которую относят к электронному переходу в ассоциате. По мере разбавления насыщенного раствора интенсивность этой полосы уменьшается, и при сильном разбавлении она практически ис-

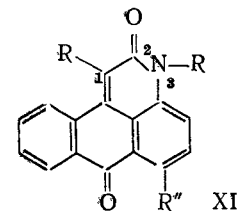
чезает [393]. Спектры поглощения и флуоресценции 4-гидроксибензантраона исследованы в работе [394].

3-Метоксибензантрон широко применяют как люминесцентную составляющую дневных флуоресцентных пигментов и красок на основе различных поликонденсационных смол, содержащих группировки, способные к образованию МВС с СО-группами 3-метоксибензантраона. МВС повышают интенсивность свечения люминофора в этих смолах (гл. 8).

В качестве люминесцентных составляющих дневных флуоресцентных пигментов могут быть использованы также аминозамещенные бензантраона. Максимумы их люминесценции в меламинотолуолсульфамидформальдегидной смоле (МТСФ-смоле), служащей основой многих дневных флуоресцентных пигментов, батохромно смещены на 30—55 нм относительно положения в спектрах растворов в толуоле [393].

Продукты конденсации 3-аминобензантраона с эпихлоргидрином и цианурхлоридом предложены в качестве активных люминесцентных красителей для капрона (гл. 9).

При поиске новых люминесцентных составляющих дневных флуоресцентных пигментов среди соединений, родственных по строению замещенным бензантраона, но обладающих более высоким квантовым выходом, чем 3-метоксибензантрон, были изучены люминесцентные свойства производных антрапиридона (XI).



Многие из них интенсивно люминесцируют в органических растворителях и в смолах и в зависимости от характера и положения заместителей изменяют цвет свечения в широких пределах спектра. Одно из наиболее интересных соединений этого ряда — 1-гексиламино-N-метилантрапиридон — эффективный люминофор с желто-зеленым свечением, значительно превосходящий по квантовому выходу 3-метоксибензантрон [138, с. 32; 395].

Исследованы спектры поглощения и люминесценции ряда амино-, алкиламино- и циклоалкиламинозамещенных антрапиридона и N-метилантрапиридона в толуоле, хлороформе и в МТСФ-смоле (табл. 8). По-видимому, выбор хлороформа был обусловлен не только растворимостью в нем исследуемых веществ, но и возможностью образования с ним межмолекулярных водородных связей, как и с МТСФ-смолой.

Незамещенный антрапиридон (XIa) и N-метилантрапиридон (XIб) обладают едва заметной флуоресценцией, но при введе-

Т а б л и ц а 8. Спектральные характеристики аминозамещенных антрапиридона [138, с. 32; 395]

Соединение XI			Поглощение в хлороформе		Люминесценция, $\lambda_{\text{макс}}$, нм		
R	R'	R''	$\lambda_{\text{макс}}$, нм*	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	хлороформ	толуол	МТСФ-смола
а	H	H	395	2,75	Слабое свечение		
б	H	CH ₃	400	3,80	То же		
в	NH ₂	CH ₃	430	4,18	485	466	512
г	C ₆ H ₁₃ NH	H	442	4,35	495	—	—
д	C ₆ H ₁₃ NH	CH ₃	448	4,38	497	480	520
е	C ₆ H ₁₁ NH	CH ₃	445	3,94	500	475	520
ж	H	CH ₃	508	3,85	567	575	585
з	H	CH ₃	545	4,18	595	595	605
и	H	CH ₃	550	4,00	592	595	605
к	H	CH ₃	462	4,08	535, 550	—	—
л	C ₆ H ₁₃ NH	CH ₃	512	4,29	585	—	—

* Максимум длинноволновой полосы.

** Циклогексиламиногруппа.

нии в положение 1 амино- или алкиламиногруппы, сопряженной с карбонильной группой, образуются эффективные люминофоры желто-зеленого свечения (XIV—e). Длинноволновая полоса в спектрах поглощения батохромно смещается на ~35—50 нм.

Еще больший батохромный эффект (108 нм) вызывает аминогруппа в положении 6 N-метилантрапиридона (XIж). 6-Амино-N-метилантрапиридон люминесцирует в желто-оранжевой области спектра. По интенсивности свечения 6-аминозамещенные уступают 1-изомерам.

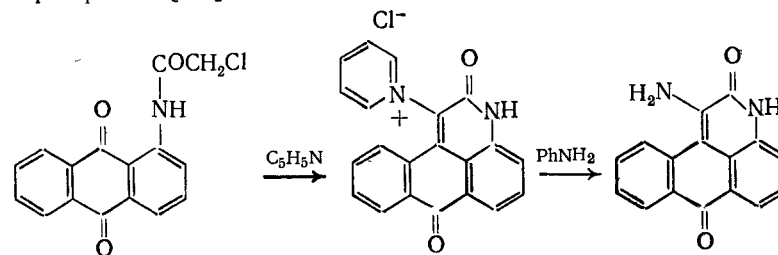
Алкилирование аминогрупп у соединений XIв и XIж смещает люминесценцию в сторону длинных волн, причем батохромный эффект у 6-аминопроизводного больше. В интенсивности люминесценции наблюдается обратная зависимость; алкилирование аминогруппы в положении 1 значительно увеличивает, а в положении 6 — уменьшает яркость свечения люминофоров.

Бензоилирование 6-аминогруппы сопровождается, как и следовало ожидать, коротковолновым сдвигом в поглощении и люминесценции и, как показали исследования, отрицательно сказывается на интенсивности свечения.

В МТСФ-смоле (как и в хлороформе, но в большей степени) образующей МВС с карбонильной группой люминофора, в спектре 1-замещенных наблюдается существенный батохромный сдвиг относительно наблюдаемого в спектре растворов в толуоле. Отсутствие такого сдвига в спектре 6-аминозамещенных, возможно, связано с тем, что карбонильный кислород антроновой части молекулы, вступая в возбужденном состоянии в межмолекулярное взаимодействие со смолой, блокирован внутримолекулярной ВС [396].

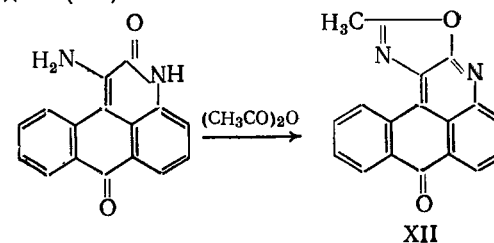
1-Амино-, алкиламино- и циклоалкиламинозамещенные антрапиридона используют при получении дневных флуоресцентных пигментов и, как и соответствующие 6-замещенные, при флуоресцентном крашении различных полимеров (гл. 9).

1-Аминоантрапиридон и его N-метильный аналог получают из N-хлорацетилзамещенных 1-аминоантрахинона или 1-метиламиноантрахинона. Так, при действии на N-хлорацетил-1-аминоантрахинон пиридином образуется хлорид антрапиридонил-1-пиридиния, который при нагревании в высококипящих ароматических или алифатических аминах расщепляется с образованием 1-аминоантрапиридона [397]:

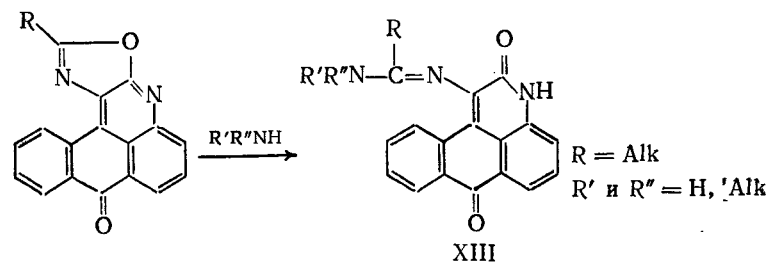


1-Алкиламинопроизводные могут быть получены либо прямым введением алкиламиногруппы в антрапиридоны, либо действием аминов на 1-нитро- или 1-хлорантрапиридоны [398].

При ацилировании 1-аминоантрапиридонов образуются производные оксазолантрапиридина (XII):

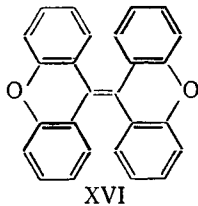
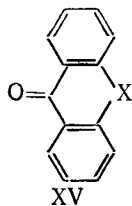
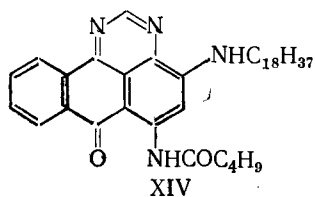


Замыкание оксазольного цикла приводит к тушению люминесценции, которая снова появляется при раскрытии цикла под действием аммиака и алифатических аминов. Образующиеся амидины (XIII) ярко светятся.



Это позволяет использовать оксазолантрапиридины как люминесцентные реактивы для анализа соединений, содержащих аминогруппу [399].

Из производных пиримидантрона, обладающих интенсивным свечением, можно отметить люминесцентный краситель (XIV), известный под названием флуорол 242, применяемый для подкраски нефтепродуктов [43, т. 2, с. 1143]:



По строению к антрону близки ксантон, тиоксантон и акридон (XV; X=O, S, NH), но мостики, сообщающие жесткость их молекулам, обладают более сильным электронодонорным влиянием, чем метиленовая группа у антрона.

У ксантона в неполярных растворителях относительное расположение $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней такое же, как у антрона. Но вследствие того, что у него энергии $T_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояний близки, в полярных растворителях происходит инверсия их положений и в спирте у этого соединения появляется длительная $\pi\pi^*$ -фосфоресценция.

Как люминофор с синим свечением нашел применение диксантилен (XVI), образующийся при действии цинковой пыли на ксантон [43, т. 2, с. 1380].

У тиоксантона с увеличением способности растворителя к образованию водородной связи и повышением его полярности наблюдается смещение флуоресценции в область более длинных волн и увеличение квантового выхода. При переходе от гексана к трифторэтанолу квантовый выход резко увеличивается, а максимум флуоресценции смещается от 395 до 439 нм. Такие резкие изменения в флуоресцентных свойствах объяснены, как и у ксантона, интеркомбинационной конверсией между $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями. С увеличением полярности растворителя энергия $\pi\pi^*$ -состояния уменьшается, а $\pi\pi^*$ - увеличивается [400].

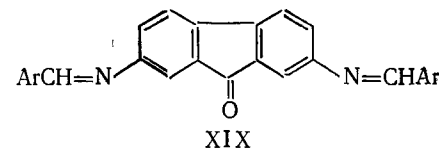
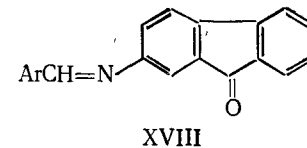
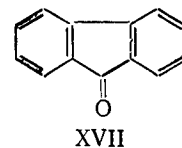
У акридона и его N-замещенных уровни энергии $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояний расположены выше уровня $S_{\pi\pi^*}$ -состояния. Поэтому длинноволновой полосой в спектре поглощения является интенсивная $\pi\pi^*$ -полоса, bathochromно смещенная относительно длинноволновой полосы ксантона. Растворы этих соединений в нормальных углеводородах обладают слабой, а в полярных растворителях — очень яркой флуоресценцией. При 77 К для них наряду с флуоресценцией характерна длительная $\pi\pi^*$ -фосфоресценция, более длинноволновая в спирте, чем в гексане [7, с. 176]. В работе [401] определены положения низших синглетных и триплетных уровней молекул акридона и его замещенных в кристаллическом состоянии, в растворах и в пленках, измере-

ны квантовые выходы и времена жизни флуоресценции и фосфоресценции.

По мнению авторов работы [402], эти флуоресцентные параметры вследствие сольватации, изменяющей взаимное расположение близлежащих уровней, увеличиваются в более полярных растворителях. Температурная зависимость квантового выхода растворов N-метилакридона связана с изменением скорости интеркомбинационной конверсии [403].

В водно-этанольных смесях в зависимости от pH раствора акридон находится в нейтральной, катионной или анионной формах, люминесцентные характеристики которых (максимумы O—O-полос, времена жизни возбужденных состояний) значительно различаются [404].

Интересны оптические свойства флуоренона (XVII), у которого карбонильная группа включена в более развитую систему сопряженных связей, чем у антрона.



Низшим синглетным возбужденным состоянием молекул флуоренона является $S_{\pi\pi^*}$ -состояние. Это подтверждается наличием флуоресценции и сходством спектров поглощения флуоренона и флуореноноксима, обусловленных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами [405].

В протондонорных растворителях флуоресценция флуоренона сильно сдвинута в сторону длинных волн и в значительной мере зависит от температуры. По мере уменьшения температуры в интервале 298—103 К наблюдается гипсофлорный сдвиг и резкое повышение интенсивности свечения. В растворителях, не образующих с флуореноном водородной связи, интенсивность свечения в этих температурных пределах также растет, но положение полосы флуоресценции не меняется. Высказано предположение об образовании возбужденных комплексов флуоренона с растворителями, образующими с ним водородную связь [406].

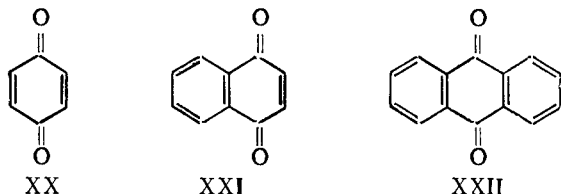
Описан синтез и флуоресцентные свойства азометиновых производных 2-амино- и 2,7-диаминофлуоренонов (XVIII, XIX) [407].

В то время как азометиновые производные ароматических аминов обычно люминесцируют при наличии внутримолекуляр-

ной ВС (производные салицилового и 2-гидрокси-1-нафталальдегидов), соединения XVIII и XIX обладают люминесценцией и в отсутствие водородной связи в арилазотметиновой группе. Бензаль- и 1-нафталальпроизводные 2-аминофлуоренона интенсивно светятся в порошках и в замороженных растворах в диметилформамиде (77 К). Максимумы люминесценции замороженных растворов обоих соединений лежат при одних и тех же длинах волн и близки по интенсивности свечения. Таким образом, их флуоресценция обусловлена электронными переходами в флуореноновой части молекул.

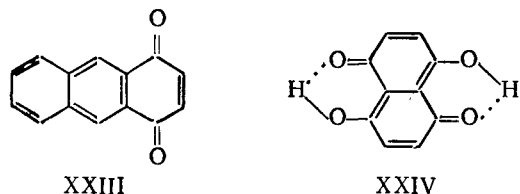
ХИНОНЫ

Бензохинон (XX) не люминесцирует ни в твердом состоянии, ни в растворах.



Увеличение π -системы у 1,4-нафтохинона (XXI) и 9,10-антрахинона (XXII) по сравнению с бензохиноном приводит к bathochromному смещению $\pi\pi^*$ -полосы и гипсохромному смещению $n\pi^*$ -полосы. Однако длинноволновой полосой остается $\pi\pi^*$ -полоса, и эти хиноны, так же как большинство их замещенных и производных, при обычной температуре не люминесцируют. При 77 К у растворов нафтохинона и антрахинона в углеводородных растворителях наблюдается $\pi\pi^*$ -флуоресценция, спектр которой имеет квазилинейчатую структуру [408].

У 1,4-антрахинона (XXIII) — соединения с еще более длинной цепью сопряженных связей — низшим является $T_{\pi\pi^*}$ -уровень. Для 1,4-антрахинона характерна долгоживущая (2—3 с) флуоресценция, но, как у XXI и XXII, не обнаруживается флуоресценция [409].



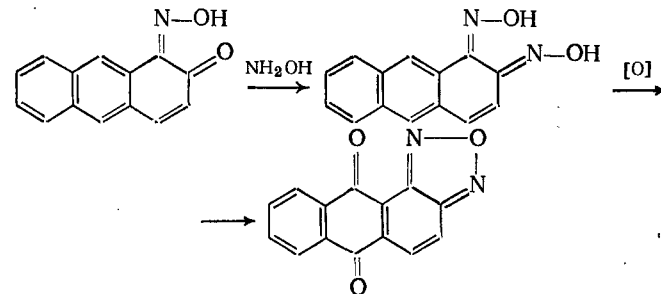
При наличии в ядре 9,10-антрахинона гидрокси- или аминогрупп, сопряженных с карбонильной группой, появляется флуоресценция. В аналитической химии в качестве флуоресцентных реагентов применяют натриевую соль 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфо кислоты, 1,4- и 1,8-дигидрокси-, 1-гидрокси-4-ами-

но-, 1,2,5,8-тетрагидрокси и некоторые другие замещенные антрахинона (гл. 15). Для аминозамещенных антрахинона характерна невысокая интенсивность свечения; положения их максимумов флуоресценции в полярных растворителях существенно смещены в длинноволновую область по сравнению с флуоресценцией в бензоле [410].

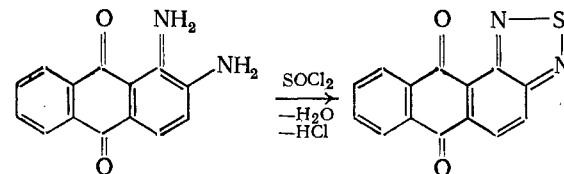
1,5-Дигидрокси-4,8-нафтохинон (нафтазарин, XXIV) представляет интерес с точки зрения влияния внутримолекулярной ВС на относительное расположение уровней электронно-возбужденных состояний разной орбитальной природы и мультиплетности. Для его растворов в *n*-гексане при 4,2 К при лазерном возбуждении получен тонкоструктурный спектр флуоресценции, наличие которого, возможно, связано с существованием нафтазарина в растворе в различных конформациях, обусловленных внутримолекулярным переносом протонов гидроксильных групп [411].

Горелик с сотр. синтезировали гетероциклические производные 9,10-антрахинона, содержащие ангулярно конденсированные кольца 1,2,5-окса-, 1,2,5-тиа- или 1,2,5-селенадиазолов [412]. Аминозамещенные этих азолов (XXV; X=O, S, Se) имеют красную или фиолетовую окраску и интенсивную люминесценцию в длинноволновой области спектра.

Незамещенный антрахиноноксадиазол синтезирован из продукта нитрозирования 2-гидроксиантрацена, который действием гидросиламина превращают в 1,2-антрахинондиоксим. Нагреванием диоксима в щелочной среде и последующим окислением получают антрахиноноксадиазол:

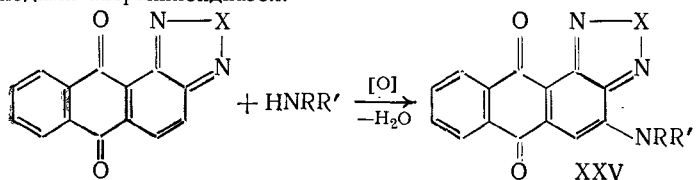


Антрахинонтиа- и антрахинонселенадиазолы образуются при взаимодействии 1,2-диаминоантрахинона с тионилхлоридом или диоксидом селена, например:



Антрахинондиазолы уже при комнатной температуре реагируют с алифатическими и некоторыми гетероциклическими аминами с образованием 4-аминозамещенных. Окислителем, участие которого в реакции необходимо, слу-

жит исходный антрахинондиазол:



Окраска и цвет свечения 4-аминозамещенных антрахинондиазолов зависят от природы гетероатома в азольном цикле и характера заместителей в аминогруппе [413].

Возникновение люминесценции у антрахинондиазолов, по-видимому, обусловлено двумя структурными факторами. С одной стороны, благодаря образованию конденсированной системы, включающей азольный цикл и соседнее с ним ароматическое ядро, удлиняется π -система, связанная с карбонильной группой. С другой стороны, с карбонильной группой взаимодействует по цепи сопряженных связей электронодонорный заместитель. Результатом этих влияний является изменение относительного расположения $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней, характерного для антрахинона, и очень сильный сдвиг $\pi\pi^*$ -полосы в область длинных волн.

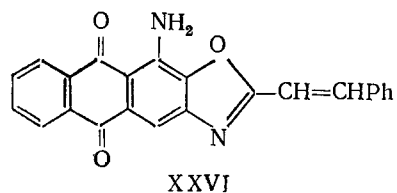
Однако для появления у антрахинондиазолов интенсивной люминесценции недостаточно введения незамещенной аминогруппы. Для этого необходимы более сильные электронодонорные заместители: алкиламино-, циклоалкиламино- и диалкиламиногруппы.

Соответствующие аминопроизводные антрахинонокса- и антрахинондиазолов очень мало отличаются друг от друга по спектрам и квантовому выходу, достигающему 0,56—0,66.

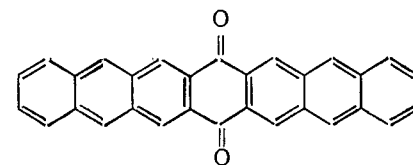
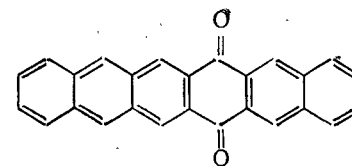
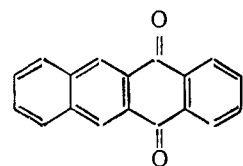
Производные селенадиазола поглощают и люминесцируют в более длинноволновой области, с более низким квантовым выходом, чем их кислород- и серосодержащие аналоги.

Соединения XXV оказались ценными люминесцентными составляющими фиолетовых дневных флуоресцентных пигментов и красок. В спектрах этих соединений в МТСФ-смолах наблюдается существенный батофлорный сдвиг по сравнению со спектрами растворов в толуоле ($\Delta\lambda_{\text{макс}}=50\div 60$ нм). Косвенным подтверждением образования МВС с этой смолой служит аналогичное изменение окраски в спиртовых растворах.

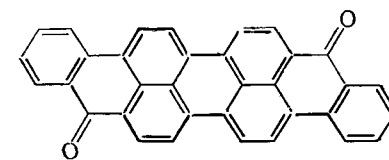
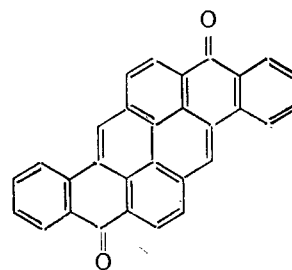
Для крашения синтетических волокон и пластмасс предложена большая группа антрахиноноксазолов, примером которых является краситель алого цвета с красной флуоресценцией (XXVI) [414].



В работе [415] исследованы спектры поглощения и люминесценции хинонов с большим числом ароматических ядер, чем у антрахинона. 5,12-Нафтаценхинон (XXVII) обладает длинноволновым поглощением $\pi\pi^*$ -типа и яркой фосфоресценцией, а 6,15-гексацен- и 7,16-гептаценхиноны (XXVIII, XXIX) — длинноволновым поглощением $\pi\pi^*$ -типа и флуоресценцией.



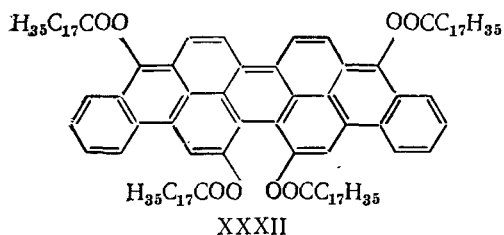
В спектрах поглощения у многоядерных кубовых красителей с хиноидной структурой — пирантрона (XXX), изовиолантрона (XXXI) и других, $\pi\pi$ -полоса не является длинноволновой и скрыта более интенсивными $\pi\pi^*$ -полосами.



При флуоресцентном крашении пластмасс используют ди-хлоризовиолантрон, интенсивно светящийся в полистироле и полиметилметакрилате и лучше растворимый в органических средах, чем незамещенный изовиолантрон и другие многоядерные кубовые красители, обладающие флуоресцентными свойствами (гл. 9).

Продукт ацилирования лейко соединения дигидроксибенз-антрона стеароилхлоридом (XXXII), растворенный в алифати-

ческих углеводов, обладает интенсивной желто-зеленой флуоресценцией.



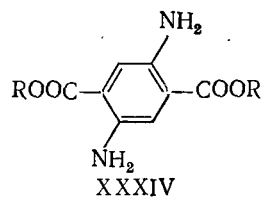
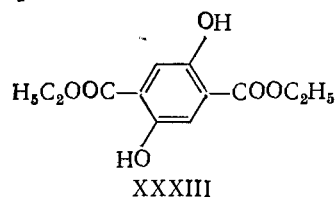
Его вводят в искусственные смазочные масла для появления у них флуоресценции, применяют для крашения полимерных материалов и используют в люминесцентной дефектоскопии [416, с. 117].

ПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

В спектрах поглощения бензолкарбоновых кислот длинноволновой полосой является $\pi\pi^*$ -полоса. В спектре у фталевого ангидрида по сравнению со спектром бензойной кислоты она bathхромно смещена на $\sim 600 \text{ см}^{-1}$. Для бензойной, терефталевой кислот и фталевого ангидрида при 77 К характерна длительная $\pi\pi^*$ -флуоресценция (1,65—2 с) [417—419].

1-Нафтольная кислота благодаря увеличению π -системы, имеет более низкую энергию состояний $\pi\pi^*$ -типа и обладает флуоресценцией и $\pi\pi^*$ -фосфоресценцией [418, 420].

К числу интенсивно флуоресцирующих производных терефталевой кислоты относятся диэтиловый эфир 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (XXXIII) [43, с. 2, с. 1380], 2,5-диаминотерефталевая кислота и ее эфир (XXXIV; $R=H, C_2H_5$) [47, с. 1207].

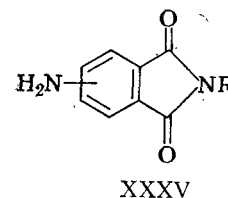


Эти люминофоры содержат сильные электронодонорные заместители, сопряженные с карбонильной группой. Появлению люминесценции и повышению ее интенсивности способствуют прочные внутримолекулярные ВС, придающие молекулам жесткую структуру.

Спектры поглощения и фосфоресценции фталевого ангидрида, фталимида и N-метилфталимида структурны. Полоса фосфоресценции N-метилфталимида ($\tau=2,5 \text{ с}$) смещена в красную область по отношению к полосе фталимида на $\sim 600 \text{ см}^{-1}$

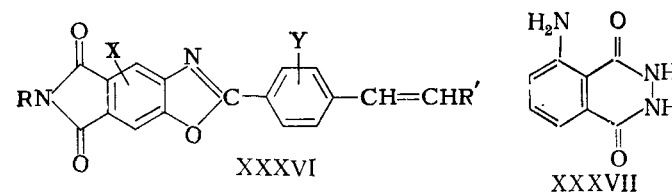
[418, 421]. Амино- и гидроксигруппы в бензольном ядре фталимида увеличивают энергию $n \rightarrow \pi^*$ -перехода и приводят к появлению флуоресценции [422].

Опубликован ряд работ по исследованию спектрально-люминесцентных свойств 3- и 4-аминофталимидов и их замещенных по имидному азоту (XXXV; $R=H, \text{Alk}, \text{Ar}$); изучено влияние различных структурных факторов и природы растворителя на их люминесценцию (см., например, [423, 424]).



Многие из этих работ представляют значительный теоретический интерес, но большого практического применения как люминофоры производные фталимида не получили.

3,6-Дигидроксифталиимид применяется в люминесцентной дефектоскопии и используется как кислотно-основной флуоресцентный индикатор в аналитической химии. Алкилированные аминофталимиды, например 3-гептиламино-N-октадецилфталиимид, нашли применение для флуоресцентного крашения природных и искусственных волокон [43, т. 2, с. 1381]. Известны оптические отбеливатели, содержащие оксазольную группировку, конденсированную с бензольным ядром остатка фталимида [425]. К их числу относятся соединения XXXVI ($R=H, \text{Alk}, \text{Ar}$; R' —арильный или гетероциклический радикал; $X=H, \text{Hal}$; $Y=H, \text{Hal}, \text{Alk}, \text{OAlk}$), применяемые для отбеливания синтетических смол, бумаги, кожи и других материалов:

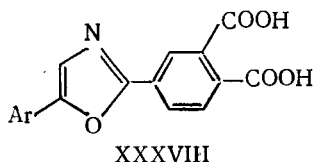


Большой интерес представляет циклический гидразид 3-аминофталевой кислоты, широко известный под названием «Люминол» (XXXVII), имеющий голубое свечение в нейтральной и кислой средах. В щелочной среде он не люминесцирует, но при окислении пероксидом водорода, особенно в присутствии катализаторов, таких, как гемин крови, феррицианид калия, медь и др., проявляет хемилюминесцентные свойства: появляется яркое голубое свечение.

Эти свойства люминола использованы для обнаружения пероксида водорода и для ряда других аналитических реакций [5].

Люминол получают конденсацией 3-нитрофталево́й кислоты с гидразином и последующим восстановлением нитрогруппы сульфатом аммония [43, т. 2, с. 1381].

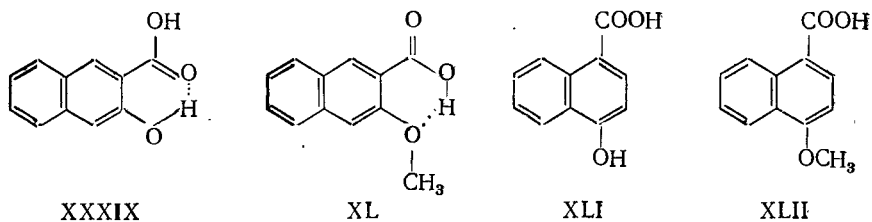
Синтезом по методу Робинсона — Габриэля получены 4-(5-арилоксазолил-2)фтале́вые кислоты (XXXVIII), их ангидриды, соли и сложные эфиры.



Исходными продуктами служили *o*-аминоарилкетоны и 4-хлорформилфталево́ый ангидрид; продукты их взаимодействия подвергали циклизации при нагревании с хлороксидом фосфора.

Большинство образующихся арилоксазолилфталево́ых ангидридов обладает в углеводородных растворителях интенсивной желто-зеленой флуоресценцией. Значительный батофлорный сдвиг, наблюдающийся в спектрах этих соединений по сравнению с таковыми незамещенных 2,5-диарилоксазолов, обусловлен сильным электроакцепторным влиянием ангидридной группировки. При ее взаимодействии по цепи сопряжения с *n*-диметиламиногруппой в другом ароматическом ядре 2,5-дифенилоксазола флуоресценция смещается в желто-оранжевую область, образуются люминофор с большим стоксовым сдвигом. При растворении арилоксазолилфталево́ых ангидридов в щелочных средах вследствие размыкания ангидридного цикла флуоресценция смещается на ~50 нм в сторону коротких волн, снижается ее интенсивность [426]. Сложные эфиры арилоксазолилфталево́ых кислот по цвету свечения близки к солям этих кислот, но имеют более высокий квантовый выход [427]. Отмечено светостабилизирующее влияние ангидридной и сложноэфирных группировок на люминесценцию 2,5-диарилоксазолов [204].

Значительное внимание уделено различными исследователями люминесценции *o*-гидрокси- и *o*-метоксизамещенных бензол- и нафталинкарбоновых кислот [428—430]; в работе [429] 2,3-гидрокси- и 2,3-метоксинафто́йные кислоты (XXXIX, XL) сравнивали с их 1,4-изомерами (XLI, XLII).



В спектрах 2,3-дизамещенных, у которых в отличие от 1,4-дизамещенных возможна внутримолекулярная ВС, полосы

флуоресценции сильно смещены в длинноволновую область и в щелочных растворах исчезают вследствие разрушения ВС. Вместо них появляются более коротковолновые полосы флуоресценции, интенсивность которых зависит от pH раствора.

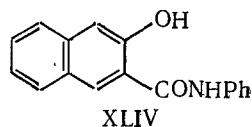
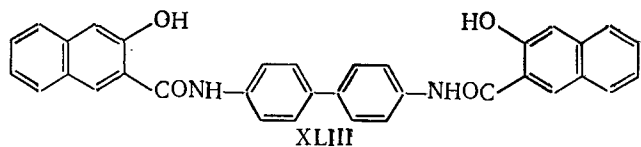
В щелочных растворах *o*-гидроксикислот наблюдается люминесценция органических анионов; в кислых растворах ионизация подавляется и становится возможным образование внутримолекулярной ВС. В спектре салициловой кислоты в гептане и в подкисленном этаноле имеется интенсивная полоса с максимумом при 480 нм. В присутствии этилата натрия эта полоса исчезает и появляется полоса с максимумом при длине волны 420 нм.

Образование более жестких структур молекул при возникновении внутримолекулярной водородной связи приводит к повышению квантового выхода флуоресценции. Салициловая кислота, имеющая высокую энергию ВС, обладает и интенсивным свечением.

Веллер объяснил особенности флуоресценции салициловой кислоты переходом протона гидроксильной группы в возбужденном состоянии молекул к карбонильному кислороду [430]. Однако Набойкин с сотр. [428] отмечают, что эта гипотеза не объясняет большого стоксова сдвига у *o*-метоксикарбоновых кислот. По-видимому, значительное влияние на люминесценцию гидрокси- и метоксикарбоновых кислот оказывает ассоциация их молекул. Полагают [429], что свечение этих соединений, в частности 1,4-метоксинафто́йной кислоты, не люминесцирующей в растворах, в твердом состоянии вызвано димеризованными молекулами.

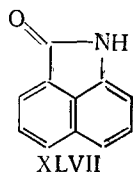
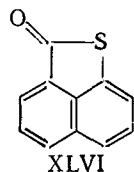
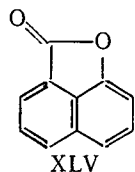
Спектры флуоресценции метилового и фенолового эфиров салициловой кислоты в растворителях различной природы — спирте, гептане, бутиронитриле — состоят из двух полос: коротковолновой, соответствующей испусканию формы эфира с ВС, и длинноволновой, обусловленной излучением формы с переносом протона. При понижении температуры растворов (293—190 К) интенсивность второй полосы возрастает в 30—40 раз. Считают [431], что этот эффект не связан со смещением равновесия переноса протона в возбужденном состоянии, а вызван подавлением процессов безызлучательной дезактивации, конкурирующих с флуоресценцией. В спиртовом растворе метилового эфира салициловой кислоты при 77 К наблюдается слабая фосфоресценция.

Поглощение и люминесценция щелочных растворов бисарил-идов 2,3-гидрокси-нафто́йной кислоты, полученных конденсацией *m*- и *p*-фенилендиаминов, бензида и его 2,2'-дизамещенных с 2,3-гидрокси-нафто́йнохлоридом, например XLIII, исследованы в работе [433]. Спектры соединения XLIII сравнивали также со спектрами анида 2,3-гидрокси-нафто́йной кислоты XLIV, молекулы которого представляют собой «половинки» молекул XLIII.



В спектрах исследовавшихся соединений отмечен большой стоксов сдвиг. Пространственные затруднения в ядре бифенила при введении 2,2'-заместителей оказывают существенное влияние на спектральные характеристики бисарилидов.

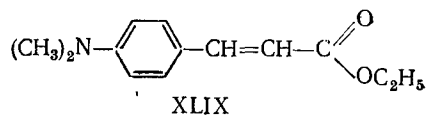
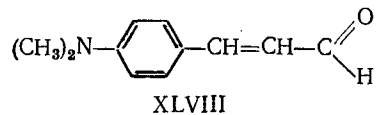
1,8-Гидрокси-, тиа- и аминафтаойные кислоты легко теряют молекулу воды и образуют соответственно лактон XLV, тиа-лактон XLVI и лактам (нафтостирил XLVII).



Все эти соединения флуоресцируют. Нафтостирил и его серосодержащий аналог имеют более низкую частоту $S_1^* \rightarrow S_0$ -перехода ($23\,000\text{ см}^{-1}$), чем лактон ($26\,000\text{ см}^{-1}$), но у всех соединений $S_{n\pi^*}$ - и $T_{n\pi^*}$ -уровни лежат выше $S_{\pi\pi^*}$ - и не сказываются на люминесценции [434].

При введении в молекулу нафтостирила в *para*-положение к NH-группе моно- или диалкилзамещенной сульфамидной группы квантовый выход флуоресценции резко повышается и в толуольном растворе достигает $\sim 0,7-0,95$ (у незамещенного нафтостирила 0,48). При этом значительно увеличивается стоксов сдвиг: максимум длинноволновой полосы поглощения практически не изменяется, а максимум люминесценции батифлорно смещается на 23—27 нм [435].

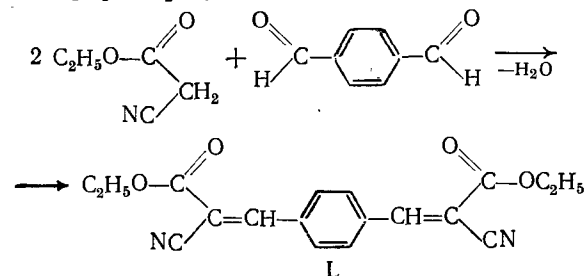
В работе [436] наряду со спектрами других карбонилсодержащих соединений сравниваются электронные спектры *n*-диметиламинокоричного альдегида (XLVIII) и этилового эфира *n*-диметидаминокоричной кислоты (XLIX) в гексане и этаноле.



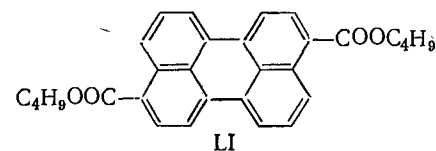
Замещение атома водорода этоксильной группой, содержащей гетероатом с неподеленной парой электронов, резко увеличивает энергию $n \rightarrow \pi^*$ -перехода и значительно меньше влияет

на энергию $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. Следствием этого является повышение интенсивности свечения спиртового раствора эфира по сравнению с интенсивностью альдегида.

Сложноэфирные группировки, включенные в протяженную π -систему связей, содержит люминофор голубого свечения (L), образующийся при конденсации терефталевого альдегида с цианоуксусным эфиром [38]:



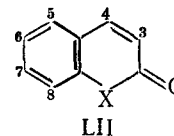
Диизобутиловый эфир перилена-3,9-дикарбоновой кислоты (LI) — соединение с интенсивной желто-зеленой люминесценцией в углеводородных растворителях — нашел применение в дефектоскопии (гл. 13).



Спектры его люминесценции в метилметакрилате и полиметилметакрилате исследованы в [437]. Большая яркость свечения этого люминофора обусловлена включением карбонильных групп в многоядерную поликонденсированную систему перилена.

КУМАРИНЫ И КАРБОСТИРИЛЫ

Кумарин представляет собой лактон *o*-гидроксикоричной, а карбостирил — лактам *o*-аминокоричной кислот. Эти соединения (LII; X=O, NH) содержат шестичленный гетероцикл, включающий карбонильную группу, находящуюся в α -положении к гетероатому. Наличие карбонильной группы оказывает существенное влияние на относительное расположение возбужденных уровней и формирование люминесцентных свойств.

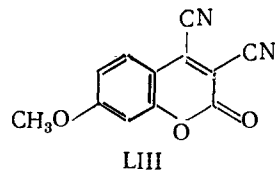


Многие производные кумарина представляют большой практический интерес в связи с широким применением их в качестве оптических отбеливателей и реже — красителей для различных природных и синтетических материалов, и с использованием в оптических квантовых генераторах. Карбостирилы находят значительно меньше применения, но и среди них известны эффективные оптически отбеливающие вещества.

Изучению спектрально-люминесцентных свойств кумаринов и карбостиролов посвящено большое число исследований. В спектрах поглощения простейших соединений этого ряда обычно наблюдаются две полосы с максимумами в области 270—280 и 310—350 нм. Обе полосы обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами [438]. Электронодонорные заместители смещают эти полосы bathochromно, причем особенно сильно влияют на длинноволновую полосу.

При комнатной температуре флуоресценция у кумарина не обнаруживается. При 77 К в полярных растворителях появляется интенсивная фосфоресценция ($\tau=0,45$ с) и относительно слабая флуоресценция [439].

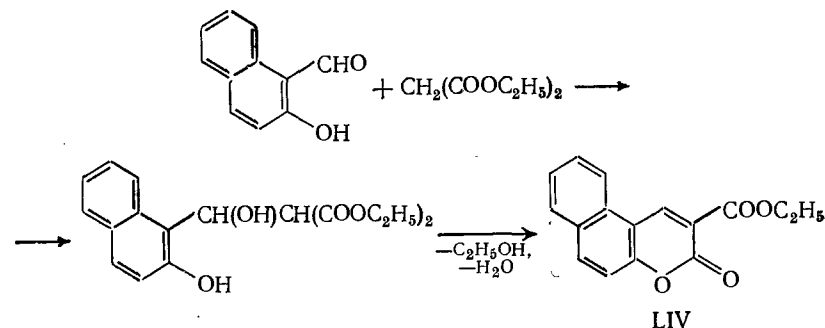
Электронодонорные группы в положениях 4 и 7 вызывают bathochromный и bathoflорный сдвиги, тем более заметные, чем больше электронодонорное влияние заместителей [440]. Интересно, что цианогруппа, обладающая сильными электроноакцепторными свойствами, находясь в положении 4 таких 7-замещенных кумарина, способствует длинноволновому смещению поглощения и флуоресценции в большей мере, чем в положении 3, хотя в последнем случае она сопряжена с электронодонорным заместителем. 3-Циан-7-метоксикумарин при дневном свете бесцветен, а 3,4-дигиан-7-метоксикумарин LIII окрашен в желтый цвет [441]. По-видимому, в положении 4 цианогруппа усиливает электроноакцепторное влияние сопряженной с ней карбонильной группы, которая благодаря особенностям строения пиранового цикла взаимодействует по цепи сопряженных связей с электронодонорным заместителем в ароматическом ядре.



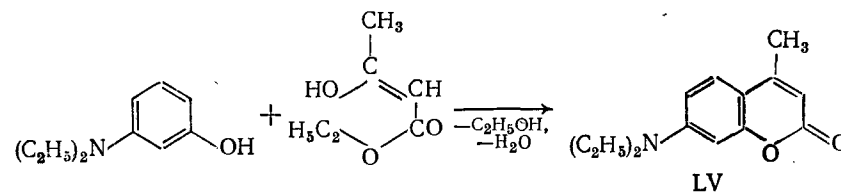
Электронодонорные заместители в большинстве случаев увеличивают интенсивность свечения. Это хорошо видно на примере 7-замещенных кумарина, для которых установлена [442] корреляция флуоресцентных параметров от разности энергий $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний [442]. Эта разность увеличивается по мере усиления электронодонорных свойств заместителя. Яркость свечения возрастает от метокси- к диэтиламинокумарину.

В числе производных кумарина, интенсивно светящихся в растворах, следует назвать замещенные 5,6-бензокумарина [443] и 4-метил-7-диалкиламинокумарины [444]. Удлинение π -системы (по сравнению с кумарином) у первых и взаимодействие диалкиламиногруппы с карбонильной группой у вторых приводит к снижению $\pi\pi^*$ -уровня и повышению квантового выхода флуоресценции. Поэтому многие люминофоры кумаринового ряда содержат указанные структурные группировки. Часто в молекулах оптических отбеливателей кумариновые фрагменты скомбинированы с другими флуорофорами.

Для получения эфиров 5,6-бензокумарин-3-карбоновой кислоты, например, LIV, обладающих свойствами оптических отбеливателей, 2-гидрокси-1-нафтольный альдегид конденсируют с малоновым эфиром в присутствии морфолина [445]:



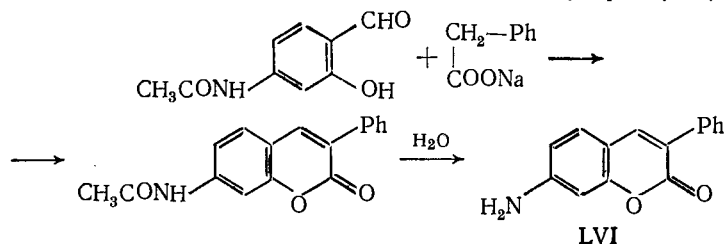
4-Метил-7-диалкиламинокумарины — люминофоры голубого свечения — получают из *m*-аминофенолов и ацетоуксусного эфира в спиртовой среде в присутствии хлорида цинка [47, т. 5, с. 535]:



Многие промежуточные продукты, применяемые в синтезе отбеливателей кумаринового ряда, сами обладают интенсивной флуоресценцией, которая усиливается после введения новых заместителей или замены содержащихся в их молекулах групп другими структурными группировками, улучшающими люминесцентные характеристики отбеливателей, сообщающими им сродство к различным материалам и повышающим их прочность к физико-химическим воздействиям. К числу таких продуктов относится 3-фенил-7-аминокумарин.

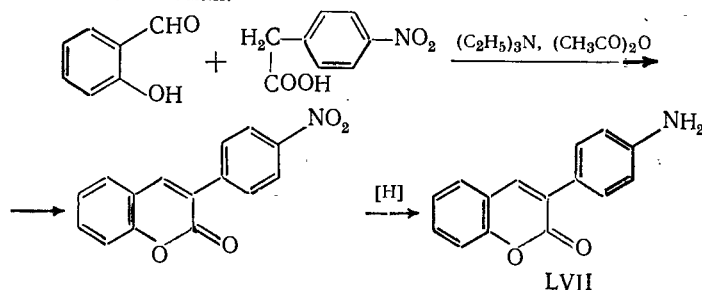
Одним из возможных методов его получения является конденсация 4-ацетиламиносалицилового альдегида с фенилацетатом натрия. Последующим гид-

ролизом ацетиламиногруппы получают 3-фенил-7-аминокумарин (LVI) [446]:



Из этого амина путем различных превращений в аминогруппе могут быть синтезированы 7-гетерилзамещенные 3-фенилкумарина — наиболее эффективные оптические отбеливатели кумаринового ряда.

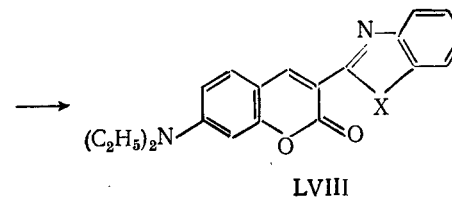
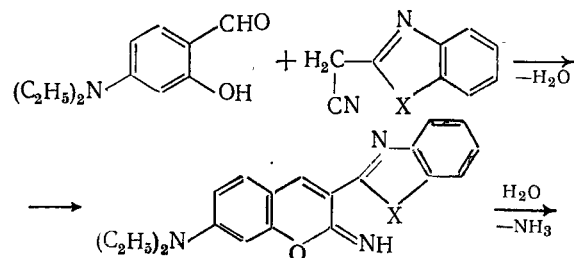
Промежуточным продуктом в синтезе отбеливателей служит также 3-(4-аминофенил)кумарин (LVII). Нагревая салициловый альдегид с 4-нитрофенилуксусной кислотой в присутствии триэтиламина, в условиях реакции Кноренагеля с хорошим выходом получают 3-(4-нитрофенил)кумарин [447], а после восстановления — амин:



В аминогруппу вводят ацильные радикалы различного строения, используют ее для образования триазольной группировки.

5,6-Бензо-, 7-гидрокси- и 7-диалкиламинокумарины, содержащие в положении 3 бензозолил-2-радикалы, поглощают и флуоресцируют в более длинноволновой области и применяются как желтые, оранжевые и красные люминесцентные красители для полимерных материалов.

Для получения этих красителей (LVIII) производные бензозолов с активной метиленовой группой в положении 2 гетероцикла (X=NH, O, S) конденсируют в присутствии неорганических или органических оснований с ароматическими *o*-гидроксиальдегидами, а затем в кислой среде проводят циклизацию. В тех случаях, когда исходными продуктами синтеза служат нитрилы, образуются замещенные иминокумарины, которые гидролизом превращают в кумариновые красители, окрашивающие полиэфирные волокна в зеленовато-желтые тона:



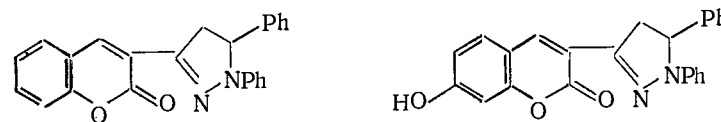
LVIII

При введении в положение 4 кумаринового фрагмента этих красителей цианогруппы наблюдаются резкие батохромный и батофлорный сдвиги. Максимум поглощения красителя с бензотриазольной группировкой (X=S) в ацетоне смещается под влиянием цианогруппы в сторону длинных волн на 67 нм, а максимум флуоресценции окрашенного полиэфирного волокна — на 115 нм и лежат соответственно при 520 и 635 нм [448].

4-Метил-7-гидроксикумарин (4-метилумбеллиферон), 6,7-дигидроксикумарин и другие производные кумарина применяются как флуоресцентные реагенты в аналитической химии.

О флуоресцентных свойствах кумаринов в твердом состоянии известно очень мало. Среди соединений, интенсивно флуоресцирующих в кристаллах, можно отметить 3-фенил-7-ацетокси-, 3-фенил-7-метокси-, 3-карбоэтокси-7-метокси-, 3-карбокси-7-метокси-, 3-карбоэтокси-7-метокси-8-метилкумарины [449].

Предпринята интересная попытка совместить в сопряженных системах группировку кумарина со структурной группировкой 1,5-дифенил-2-пиразолина [450]:



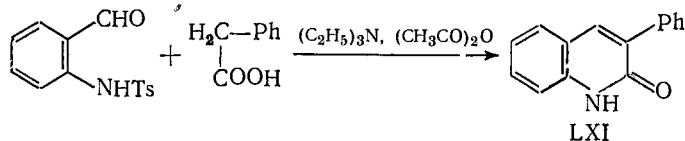
Остаток кумарина, обладая электроакцепторным характером, усиливает поляризацию пиразолинового фрагмента соединения LIX. Следствием этого является батохромный сдвиг в спектре поглощения и батофлорный в спектре люминесценции ($\Delta\lambda=130$ нм) (сдвиг относительно спектра трифенилпиразолина).

Введение в кумариновый фрагмент гидроксигруппы, сопряженной с пиразолиновым циклом, вызывает смещение электронной плотности, противоположное направлению поляризации, что приводит к значительному коротковолновому сдвигу спектров поглощения и флуоресценции. Соединение LIX — люминофор с оранжевым, а LX — синим свечением.

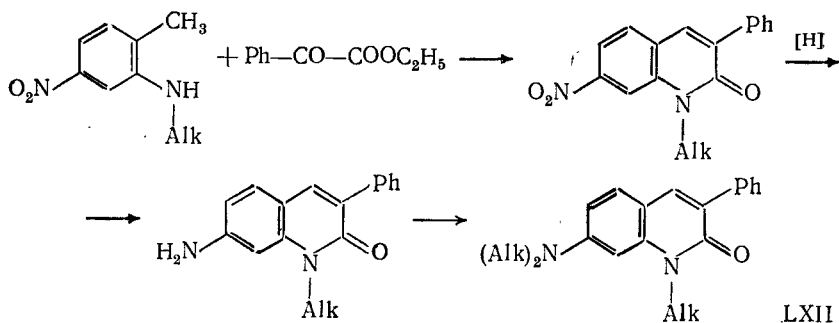
Замена гетероциклического кислорода в молекуле кумарина на азот вызывает гипсохромный сдвиг в спектре. Замещенные карбостирила в некоторых случаях обладают более интенсивной флуоресценцией, чем их кислородные изоологи. Это наглядно видно при сопоставлении флуоресцентных свойств 4-метил-7-

амино-, 4-метил-7-гидроксикарбостироил и соответствующих замещенных кумарина [440].

Примером синтеза производных карбостироила может служить конденсация 2-тозиламнобензальдегида с фенилуксусной кислотой в присутствии триэтиламина и уксусного ангидрида, приводящая к получению 3-фенилкарбостироила (LXI) [451]:



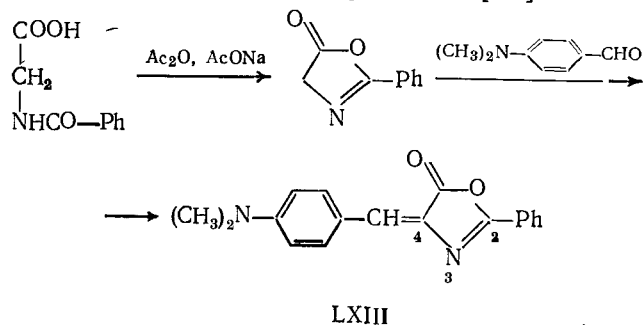
Применяемые в качестве отбеливателей N-алкил-3-фенил-7-диалкиламинокарбостироилы (LXII) получают конденсацией 4-нитро-2-алкиламинотолуолов с этиловым эфиром фенилглиоксалевоы кислоты в присутствии пиперидина, последующим восстановлением нитрогруппы и алкилированием амина [47, т. 5, с. 535]:



ЗАМЕЩЕННЫЕ ОКСАЗОЛОНА-5

Флуоресцентные свойства замещенных оксазолон-5 изучены сравнительно мало, но тем не менее среди них давно найден эффективный люминофор оранжево-красного свечения—4-(4-диметиламинобензилиден)-2-фенилоксазолон-5 (LXIII) [452].

Это соединение легко получить нагреванием эквимолярных количеств гипуровой кислоты и *n*-диметиламинобензальдегида в уксусном ангидриде в присутствии ацетата натрия [453]. Иногда для повышения выхода реакцию ведут в инертном газе в присутствии хлорида цинка [452]:



Заменяв *n*-диметиламинобензальдегид другими ароматическими альдегидами, можно получить соответствующие производные оксазолон-5.

Длинноволновой максимум в спектрах поглощения 4-арилиден-2-фенилоксазолонов-5, по мнению авторов работы [453], обусловлен электронными переходами в хромофоре $\text{ArCH}=\text{C}=\text{N}=\text{CPh}$, π -изоэлектронном *транс-транс*-дифенилбутадиену.

Подтверждением этому служит одинаковый характер влияния заместителей, вводимых в рассматриваемый хромофор и дифенилбутадиен. Однако большую роль играет и взаимодействие заместителя в арильном радикале с карбонильной группой. Именно этим взаимодействием можно объяснить оранжево-красный цвет 4-(4-диметиламинобензилиден)-2-фенилоксазолон-5, тогда как 1-(4-диметиламинофенил)-4-фенилбутадиен-1,3, у которого карбонильной группы нет, окрашен в желтый цвет.

Замена 2-фенильного радикала метильной группой ведет к гипсохромному смещению длинноволнового максимума поглощения почти на 30 нм. Введение галогена в фенильный радикал бензилиденовой группировки 4-бензилиден-2-фенилоксазолон-5 смещает этот максимум батохромно. Особенно большие батохромный сдвиг и гиперхромный эффект вызывают введение *пара*-диметиламиногруппы. Замена в арилиденном радикале фенила на 2-фурил и 2-тиенил также вызывает батохромный сдвиг.

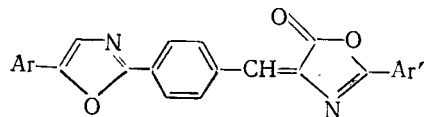
Флуоресцентные свойства 4-арилиден-2-фенилоксазолонов-5 в твердом состоянии рассмотрены в [454]. Цвет и интенсивность свечения в значительной степени зависят от заместителя в положении 4 оксазолонного цикла. Введение двух метоксильных групп в *мета*- и *пара*-положения фенильного радикала бензилиденовой группировки, так же как и введение *n*-диметиламиногруппы, вызывает батофлорный сдвиг и повышает интенсивность свечения примерно в два раза.

В последние годы описан ряд новых 4-арилиден- и 4-гетарилиден-2-арилоксазолонов-5 различного строения. Большинство из них флуоресцирует в твердом состоянии и в толуольных растворах при 77 К. Исследование спектров поглощения и флуоресценции этих веществ показало, что их спектральные характеристики определяются двумя конкурирующими влияниями: взаимодействиями арилиденного радикала с карбонильной группой оксазолонного цикла и с 2-арильным радикалом. Более сильное влияние на спектрально-люминесцентные свойства оказывает первое из этих взаимодействий [455].

Введение в *пара*-положение арилиденного радикала сильных электроноакцепторных заместителей (CN, SO_2CHF_2) позволило получить 4-арилиден-2-арилоксазолон-5, интенсивно свещающиеся в ароматических углеводородах при комнатной температуре. Эти заместители усиливают поляризацию молекул в первом возбужденном состоянии, вследствие чего структура молекул становится более жесткой и соответственно уменьшается

вероятность безызлучательной деградации энергии электронного возбуждения [456].

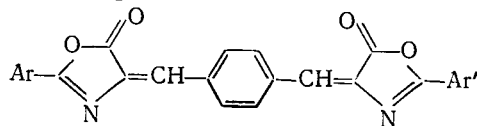
Синтезирован ряд соединений, включающих наряду с флуорофорной группировкой замещенных оксазолон-5 структурные фрагменты 2,5-диарилоксазолов (LXIV).



LXIV

Эти соединения тоже интенсивно светятся в растворах при комнатной температуре, причем в зависимости от полярности растворителя изменяют положение максимумов флуоресценции в широком спектральном диапазоне (485—575 нм). Проведенные расчеты констант скоростей безызлучательных переходов этих веществ показывают, что снижение скорости интеркомбинационной конверсии при удлинении цепи в диарилоксазольном расположении синглетных $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней [457].

Соединения с двумя оксазолоновыми циклами, включенными в единую цепь сопряженных связей, например LXV, обладающие интенсивной желто-зеленой и более длинноволновой люминесценцией, предложены в качестве красителей для полиэфирных волокон [455, 458]:



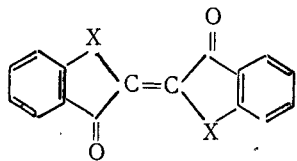
LXV

4-(4-Диметиламинобензильден)-2-фенилоксазолон-5 используются в люминесцентной дефектоскопии электровакуумных приборов, при получении люминесцентных меченых песков и для других целей.

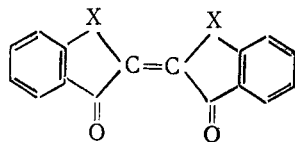
ИНДИГОИДЫ И ТИОИНДИГОИДЫ

Индиго, тиоиндиго и многие их замещенные обладают люминесцентными свойствами.

Для них характерна *цис-транс*-изомерия, причем *транс*-изомеры (LXVI; X=NH, S) имеют плоское, а *цис*-изомеры (LXVII) — неплоское строение:



LXVI



LXVII

Длинноволновые полосы в спектрах поглощения *цис*-изомеров смещены гипсохромно относительно длинноволновых полос *транс*-изомеров. Максимум поглощения бензольного раствора *транс*-тиоиндиго лежит при 546, а *цис*-изомера — при 485 нм [459]. Разница в положениях максимумов поглощения *цис*- и *транс*-изомеров увеличивается в ряду: индиго, тиоиндиго, селеноиндиго [460].

В работе [461] высказано предположение, что в растворах тиоиндиго *цис*- и *транс*-изомеры находятся в равновесии, сдвигаясь в сторону одного или другого изомера в зависимости от температуры и интенсивности освещения. Более устойчив *транс*-изомер. Рентгенографическое исследование кристаллов индиго и тиоиндиго, полученных возгонкой, показало наличие только *транс*-изомеров [462]. Флуоресцируют только *транс*-изомеры [459].

Флуоресценция и фотохимическая *цис-транс*-изомеризация некоторых индигоидных красителей исследована в [463]. Спектры поглощения *цис*- и *транс*-изомеров, квантовые выходы флуоресценции тиоиндиго, 6,6'-диэтилтиоиндиго и селеноиндиго изучены в [464].

Исследования электронно-колебательных спектров индигоидных и тиоиндигоидных красителей [7, с. 187] позволили установить, что спектр их флуоресценции определяется $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом, причем энергия возбуждения сосредоточена главным образом на этиленовой группировке, а не на карбонильных группах. Подтверждением этому служит легкость, с которой проходит *цис-транс*-фотоизомеризация тиоиндиго [459].

Сходство квазилинейчатых спектров индиго и тиоиндиго [465] дает основание считать, что окраска и флуоресценция обоих соединений связана с одним и тем же электронным переходом. Причиной углубления окраски и длинноволнового смещения флуоресценции у индиго по сравнению с тиоиндиго ($\Delta\nu = 1900 \text{ см}^{-1}$) является более сильное электронодонорное влияние NH-групп, чем атомов серы. Большое влияние на окраску оказывает ассоциация молекул индигоидов за счет МВС [466], которая невозможна у тиоиндигоидных красителей.

Введение галогенов в молекулы тиоиндиго мало влияет на положение максимумов флуоресценции, но существенно сказывается на интенсивности 0—0-полосы [7, с. 187].

При комнатной температуре квантовый выход и продолжительность флуоресценции тиоиндиго в бензоле, его гомологах и метилциклогексане в большинстве случаев значительны ($\eta = 0,46 \div 0,59$, $\tau = 11,5 \div 13,2$ нс), но резко падают в полярном растворителе — анизоле (0,031; 1,9 нс). При повышении температуры в интервале 20—80 °C η и τ в метилциклогексане монотонно уменьшаются, максимум флуоресценции лишь немного смещается в сторону коротких волн. В то же время в ароматических растворителях с ростом температуры наблюдается значительный батофлорный сдвиг, квантовый выход проходит через

максимум, а время жизни флуоресценции — через минимум. Полагают, что в ароматических растворителях возбужденные молекулы тиоиндиго образуют с невозбужденными молекулами растворителя фотодимеры (эксиплексы), тогда как в метилциклогексане повышение температуры только ускоряет вращение вокруг центральной С=С-связи, конкурирующее с процессом флуоресценции [467]. Косвенным подтверждением этой гипотезы являются результаты сравнительного исследования люминесценции тиоиндиго и соединения с закрепленной С=С-связью, проведенное в том же температурном интервале в другом алициклическом растворителе — декалине. У второго из этих веществ квантовый выход и продолжительность свечения практически не зависят от температуры, а у тиоиндиго изменяются на 30% [468].

Тиоиндигоидные красители лучше растворимы в органических средах, чем индигоидные, и используются для придания флуоресцентных окрасок пластмассам, в которые их вводят в смеси друг с другом или с органическими люминофорами других классов.

ГЛАВА 7

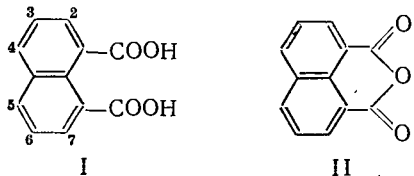
ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Органические люминофоры на основе нафталевой кислоты могли бы быть описаны в гл. 6 вместе с другими соединениями, содержащими карбонильную группу. Однако вследствие многообразия этих соединений и большого практического значения, которое они приобрели в последние годы, целесообразно их рассмотреть в отдельной главе.

Многие из люминофоров на основе нафталевой кислоты содержат группы атомов, характерные для уже отмеченных ранее люминесцентных веществ, но сочетание этих групп с группировками нафталевого ангидрида, нафталимида и 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола приводит к эффективным люминофорам с новыми интересными свойствами.

ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И НАФТАЛИМИДА

Продукты окисления аценафтена — нафталевая кислота (I) и легко образующийся из нее нафталевый ангидрид (II) не люминесцируют.

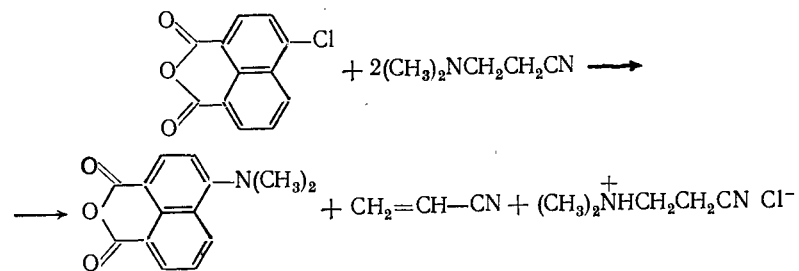


Введение в их молекулы электроноакцепторных заместителей не приводит к появлению люминесценции. Свечение появ-

ляется лишь под влиянием электронодонорных заместителей в положениях 4 или 5 нафталевого ангидрида в результате их сопряжения с *пери*-ангидридной группировкой, обладающей очень сильными электроноакцепторными свойствами.

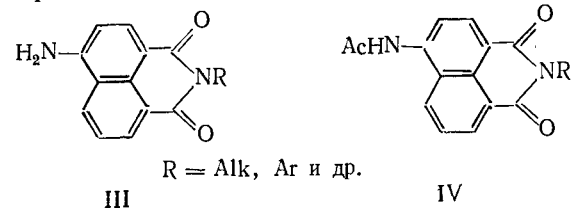
4-Аминонафталевый ангидрид мало растворим в углеводородных средах и обнаруживает в них лишь слабое свечение, но достаточно интенсивно флуоресцирует в таких полярных растворителях, как диоксан.

Благодаря электроноакцепторному влиянию ангидридной группировки галогены, нитро- и сульфогруппы в положении 4 нафталевого ангидрида легко вступают в реакции нуклеофильного замещения с аминами с образованием 4-аминозамещенных нафталевого ангидрида. Однако в тех случаях, когда в этих реакциях участвуют первичные амины, с ними реагирует одновременно и ангидридная группировка, вследствие чего образуются замещенные имиды аминаонафталевых кислот. Поэтому, когда хотят заместить только электроноакцепторную группу в положении 4, не затрагивая ангидридную группировку, в реакцию вводят вторичные амины. Тогда образуются ангидриды, содержащие в положении 4 вторичную аминогруппу. Таким путем был получен ряд люминофоров с желто-зеленым свечением с квантовым выходом в толуоле, равным ~0,3—0,7. Для этого 4-хлор-, 4-нитро- и 4-сульфонафталевые ангидриды конденсировали с диалкиламинами, диэаноламином, диаллиламином, дифениламином, дибензиламином, пиперидином или морфолином. Реакцию проводили в диметилформамиде и некоторых других высококипящих растворителях в отсутствие катализаторов [469]. 4-Диметиламинаонафталевый ангидрид получают также конденсацией 4-галоген- и 4-нитронафталевых ангидридов с β-(N,N-диметиламино)пропионитрилом в углеводородных растворителях или в избытке третичного амина при 100—200 °С [470]:



Эти ангидриды, сами являясь люминофорами, могут служить промежуточными продуктами синтеза люминесцентных производных нафталимида.

К числу эффективных люминофоров — производных нафталимида — относятся N-замещенные 4-амино- и 4-ацетиламинаонафталевых кислот (III, IV). Первые — люминофоры с желто-зеленым, вторые — с синим свечением:



Исходными продуктами при получении замещенных иминов 4-аминонафталевой кислоты долгое время служили 4-нитронафталевая кислота и ее ангидрид, легко реагирующие с аминами [471]. Образующиеся имины 4-нитронафталевой кислоты восстанавливали в производные аминонафталевой кислоты [472].

Алкил- и арилимины 4-ацетиламинонафталевой кислоты часто получают из замещенных иминов 4-нитронафталевой кислоты, объединяя в одну технологическую стадию восстановление нитрогруппы и ацетилирование образующейся аминогруппы [473].

В последнее десятилетие основным методом получения N-замещенных иминов нафталевых кислот, содержащих в положении 4 электронодонорные заместители, являются реакции галоген-, нитро- и сульфозамещенных нафтаlegого ангидрида с первичными аминами. Сначала идет реакция по ангидриднему циклу, а затем замещается электроноакцепторная группа в положении 4 нафталинового ядра. Ступенчатость процесса позволяет получать производные нафталимида с неодинаковыми заместителями при имидном азоте и в нафталиновом ядре. Строение этих заместителей отличается большим разнообразием. Среди них — алифатические, ароматические, алкилароматические, алициклические и разные гетероциклические. Используют и замещенные алкильные радикалы, содержащие, например, диалкиламиногруппы, что позволяет путем их кватернизации переводить люминофоры в водорастворимое состояние [474].

В тех случаях, когда необходимо получить имины 4-аминонафталевой кислоты, соответствующие N-замещенные имины 4-галоген- или 4-сульфонанфталевых кислот вводят в реакции с аммиаком в полярных растворителях при 150—200 °C [475].

В работах [473, 476, 477] исследованы спектры поглощения и люминесценции N-замещенных иминов 4-амино- и 4-ацетиламинонафталевых кислот в различных растворителях, сопоставлены спектры этих соединений и соответствующих производных фталимида.

Наиболее длинноволновая полоса поглощения, по-видимому, связана с внутримолекулярным переносом заряда, обусловленным электронным взаимодействием амино- и карбонильных групп.

Спектры люминесценции этих соединений, как и длинноволновые полосы в спектрах поглощения, смещены в сторону длинных волн по сравнению со спектрами аналогичных производных фталимида. Заместители при имидном азоте очень мало влияют на спектры поглощения, но в некоторых случаях заметно скажутся на спектрах люминесценции. Максимумы люминесценции N-алкильных производных нафталимида на 15—20 нм смещены в коротковолновую область относительно таковых фенилимида.

Исследование спектров люминесценции амино- и ацетиламинозамещенных нафталимида в различных растворителях, из которых одни образуют водородную связь с карбонильными группами, другие — с аминогруппой, показало, что увеличение полярности карбонильной группы, происходящее при введении амино- или ацетиламиногруппы, повышает квантовый выход и увеличивает время жизни возбужденного состояния [476].

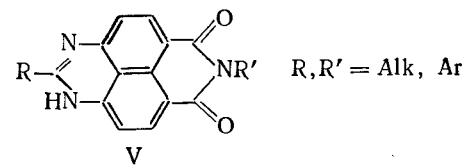
Квантовые выходы люминесценции фенилимида 4-аминонафталевой кислоты в зависимости от природы растворителя изменяются в широких пределах (от 0,12 в воде до 0,82 в дихлорэтане и анизоле).

При переходе от растворов в толуоле к метанольным спектр люминесценции этого соединения значительно смещается в длинноволновую область [477].

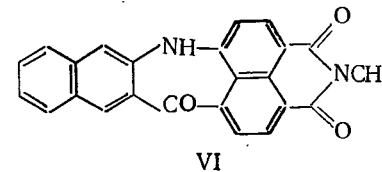
Интенсивной синей люминесценцией обладают имины 4-алкоксинафталевых кислот. Для их получения N-замещенные имины 4-галогеннафталевых кислот вводят в реакцию с диметилсульфатом в щелочной среде [478] или алкоголями щелочных металлов [479]. Эти соединения, так же как замещенные имины 4-ацетиламинонафталевых кислот, используют в качестве оптических отбеливателей различных материалов (гл. 10). Фенилиминид 4-ацетиламинонафталевой кислоты служит люминесцентной составляющей синих дневных флуоресцентных пигментов и красок (гл. 8). Производные нафталимида, излучающие в видимой области спектра, применяют в качестве люминесцентных красителей, главным образом для различных полимерных материалов. В патентах [480, 481] описано применение замещенных иминов 4-алкиламинонафталевых кислот, содержащих алкильные группы с длинными углеводородными цепями, в качестве маслорастворимых желтых красителей.

Наряду с имидами монозамещенных нафталевых кислот для оптического отбеливания предложены имины 4,5-диалкоксинафталевых кислот [482]. Есть люминофоры, в которых две азотсодержащие группировки в положениях 4 и 5 нафталинового ядра образуют конденсированные с ним азотсодержащие циклы. Примером могут служить зеленовато-желтые или желтые интенсивно люминесцирующие производные нафталимида (V).

Синтез их осуществлен взаимодействием N-замещенного имида 4,5-диаминонафталевой кислоты с хлорагидридами алифатических или ароматических кислот [483].

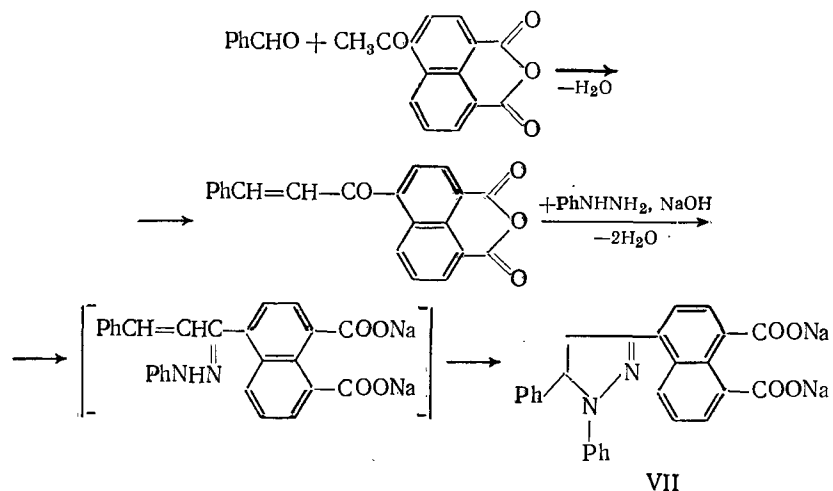


Желтый люминофор VI, содержащий в положениях 4 и 5 включенные в цикл амино- и карбонильную группы, получают конденсацией 4-бром-N-метилнафталимида с 2-амино-3-нафтойной кислотой и последующей циклизацией 4-(2-карбокси-3-нафтиламино)-N-метилнафталимида в полифосфорной кислоте [484].

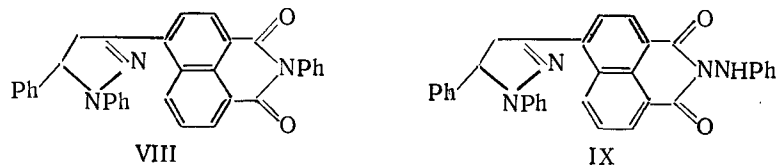


Люминофоры оранжевых оттенков удалось получить введением в нафталиновое ядро нафталимида замещенного пиразолинового цикла.

Исходным продуктом синтеза служил 4-ацетилнафталевый ангидрид, из которого при взаимодействии с бенальдегидом образуется 4-диннамоилнафталевый ангидрид. Последний конденсируют в щелочно-спиртовой среде с фенилгидразином; продуктом реакции является соль 4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3)нафталевой кислоты — люминофор желто-оранжевого свечения (VII) [485, 486]:



Из свободной кислоты или ее ангидрида конденсацией с анилином или фенилгидразином получают люминофоры оранжевого свечения (VIII, IX), близкие друг к другу по оптическим характеристикам в углеводородных растворителях, но различающиеся по цвету свечения кристаллов [486]:



Для получения первого из них используют и другой способ [487]: фенилимид 4-ацетилнафталевой кислоты конденсируют с бенальдегидом, а затем нагревают образующийся ненасыщенный кетон (фенилимид 4-диннамоилнафталевой кислоты) с фенилгидразином.

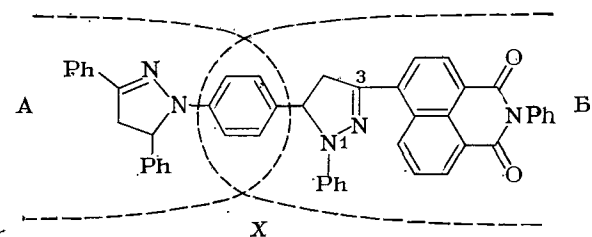
Удлинение цепи сопряжения у люминофора VIII при замещении фенильного радикала в положении 1 пиразолинового цикла 4-бифенилильным или 2-нафтильным вызывает батохромный сдвиг и гиперхромный эффект [473].

Люминофор IX можно получить в одну технологическую стадию из ангидрида 4-диннамоилнафталевой кислоты конденсацией его с фенилгидразином и замыканием пиразолинового цикла в уксуснокислой среде [486].

Соединения VIII и IX применяют как люминесцентные красители для полистирола и полиметилметакрилата [486, 488]. Значительно более длинноволновая люминесценция у соединений VIII и IX по сравнению с люминесценцией производных 4-аминонафталевой кислоты обусловлена пиразолиновым фраг-

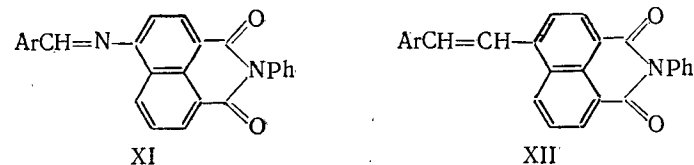
ментом их молекул, который под влиянием нафталимидного остатка, обладающего электроноакцепторными свойствами, в возбужденном состоянии сильно поляризован: электронная плотность смещена от N₍₁₎ к C₍₃₎-атому гетероцикла (см. гл. 4).

Соединение X, близкое по строению соединению VIII, содержит два несопряженных флуорофора, в каждый из которых входит пиразолиновый цикл. Одним из флуорофоров (А) является остаток молекулы 1,3,5-трифенил-2-пиразолина, связанный через пара-положение N-фенильного радикала со вторым пиразолиновым ядром, прерывающим цепь сопряжения между флуорофорами А и Б:



В спектре поглощения соединения X хорошо видны полосы, за которые ответственны оба флуорофора. Но спектр флуоресценции содержит только полосу, соответствующую свечению фрагмента с более длинноволновым излучением (Б), который является акцептором энергии электронного возбуждения, излучаемой флуорофором — донором (А). Исследование спектрально-люминесцентных свойств эквимольной смеси модельных соединений, аналогичных по строению фрагментам А и Б, показало, что внутримолекулярный перенос энергии между флуорофорами у соединения X значительно больше, чем межмолекулярный перенос в смеси [489].

Люминофоры со свечением различных цветов найдены среди азометиновых производных 4-амино-N-фенилнафталимида (XI), у которых СН=N-группа включена в общую цепь сопряжения, соединяющую «альдегидное» ядро азометиновой части молекулы с карбонильной группой имидного кольца:



Независимо от строения альдегидной составляющей они люминесцируют не только в кристаллах и в замороженных растворах, как азометины более простого строения с внутримолекулярной ВС, а проявляют люминесцентные свойства в растворах при комнатной температуре. Это позволило заключить, что

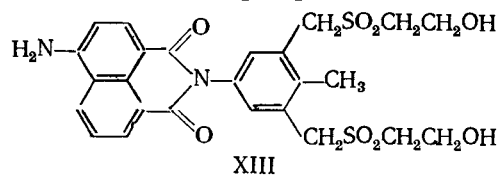
их люминесценция определяется группировкой замещенного в аминогруппе N-фенил-4-аминонафталимида. Тем не менее, изменяя строение альдегидных остатков, можно в значительных пределах менять область свечения люминофоров ($\lambda_{\text{макс}}$ люминесценции в диметилформамиде составляет 465—525, в кристаллах — 512—605 нм) [473].

Люминофоры с азометиновыми группами малоустойчивы в кислой среде. Этого недостатка лишены их арилэтиленовые аналоги (XII), полученные из 4-хлорметилнафталевой кислоты и ароматических альдегидов по реакции Хорнера [490].

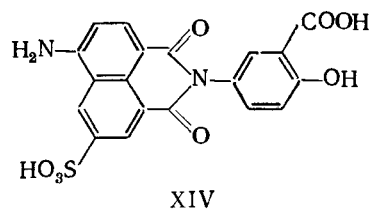
Изменяя структуру арильного радикала и природу введенных в него заместителей, удалось получить ряд соединений, интенсивно люминесцирующих в органических растворителях и полимерах в широкой области спектра [491]. В спектрах люминесценции соединений XII максимумы в толуоле лежат в интервале 465—590 нм, а в твердом состоянии — в области 510—650 нм.

Среди производных нафталимида известны водорастворимые люминофоры и люминесцентные красители с активными группировками, ковалентно связывающиеся с окрашиваемым материалом.

Водорастворимый, прочный к стирке краситель XIII, дающий на хлопке зеленовато-желтые флуоресцирующие оттенки, получен конденсацией 4-нитронафталевого ангидрида с амином довольно сложного строения и последующим каталитическим восстановлением нитрогруппы [492]:

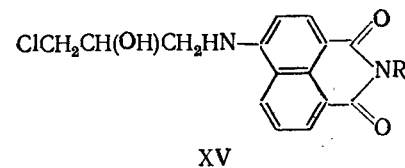


Эффективным водорастворимым люминофором является 3-карбокسي-4-гидроксифенилимид 4-амино-6-сульфонафталевой кислоты (XIV), уже давно используемый для крашения шелка и применяющийся в люминесцентной дефектоскопии [493]:

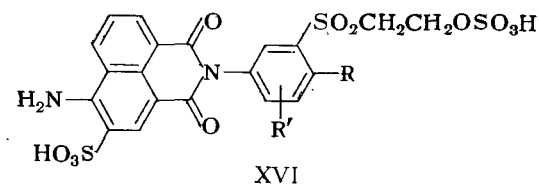


Примером активных красителей могут служить алкилированные эпихлоргидрином алкил- и арилимиды 4-аминонафталевой кислоты (XV) — вещества ярко-желтого цвета, обладающие

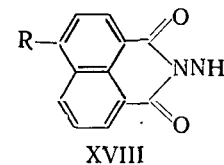
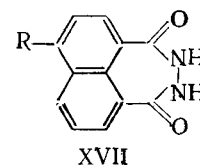
интенсивной желто-зеленой люминесценцией в растворах и в твердом состоянии, предложенные для крашения капрона [494]:



Некоторые люминесцентные красители, производные нафталимида, наряду с активными группировками содержат сульфогруппы, придающие им растворимость в воде. К их числу относятся желтые люминесцентные красители (XVI) для хлопчатобумажных, льняных, вязкозных и других волокон ($R = \text{Alk}$, OAlk ; $R' = \text{H}$, Alk , OAlk) [495]:



При взаимодействии нафталевого и 4-нитронафталевого ангидридов с гидразином в зависимости от условий реакции и реагентов образуются циклические гидразиды (XVII) или N-аминоимиды (XVIII), между которыми возможны взаимные переходы [496]. Более устойчивы аминоимиды — соединения, содержащие шестичленный имидный цикл.

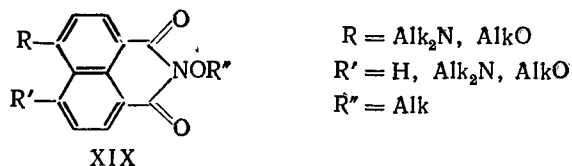


Восстановлением нитрогруппы ($R = \text{NO}_2$) получены соответствующие производные 4-аминонафталевой кислоты ($R = \text{NH}_2$). Эти соединения по положению максимумов поглощения в диоксане очень близки (XVII—418, XVIII—425 нм), но N-аминоимид в отличие от интенсивно светящегося гидразида ($\lambda_{\text{макс}} = 510$ нм, $\eta = 0,62$) не люминесцирует. Ацетилирование N-аминогруппы приводит к появлению интенсивной желто-зеленой люминесценции в диоксане ($\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм, $\eta = 0,54$) и более длинноволновой (580 нм) в кристаллах [496].

Результаты квантовомеханических расчетов некоторых гидразидов и N-аминоимидов, а также продуктов их ацетилирования показывают, что электронная плотность на нафталиновом фрагменте молекул, ответственном за люминесценцию, мень-

ше у N-аминоимидов. По мнению [497], это может быть причиной отсутствия люминесценции у N-аминоимида 4-аминонафталевого кислоты. В патенте [498] предложено применять в качестве оптических отбеливателей N-ациламиноимиды 4-алкокси- и 4,5-диалкоксилнафталевого кислот.

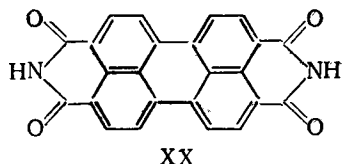
Описаны N-алкоксиимиды 4-диалкиламино-, 4,5-бис(диалкиламино)нафталевого и 4,5-диалкоксинафталевого кислот, например, соединения XIX:



R = Alk₂N, AlkO
R' = H, Alk₂N, AlkO
R'' = Alk

Судя по окраске и цвету свечения, N-алкоксиимиды существенно не отличаются от соответствующих N-алкилимидов и в зависимости от строения заместителей в 4- и 5-положениях нафталинового ядра применяются как оптические отбеливатели или люминесцентные красители.

Щелочной плавкой нафталимида синтезирован диимид перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (XX):



Диимид кислотным гидролизом может быть превращен в перилентетракарбоновую кислоту, легко образующую диангидрид — порошок красного цвета. Растворы диангидрида в органических растворителях имеют интенсивную желто-зеленую люминесценцию.

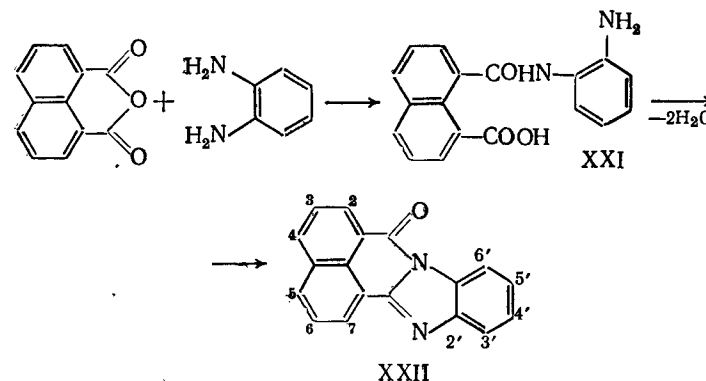
Конденсацией диангидрида с первичными алифатическими, алициклическими и ароматическими аминами получают замещенные диимиды, применяемые в качестве люминесцентных красителей для различных полимеров, лаков и печатных красок.

Алкилимиды 4-амино- и 4-алкиламинонафталевого кислот используют при получении материалов для люминесцентной дефектоскопии (гл. 13).

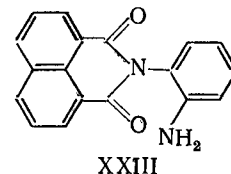
ПРОИЗВОДНЫЕ 1,8-НАФТОИЛЕН-1',2'-БЕНЗИМИДАЗОЛА

Быстржицкий и Ризи конденсацией нафталевого ангидрида с о-фенилендиамином получили 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол (НБИ) (XXII) и высказали предположение, что промежуточ-

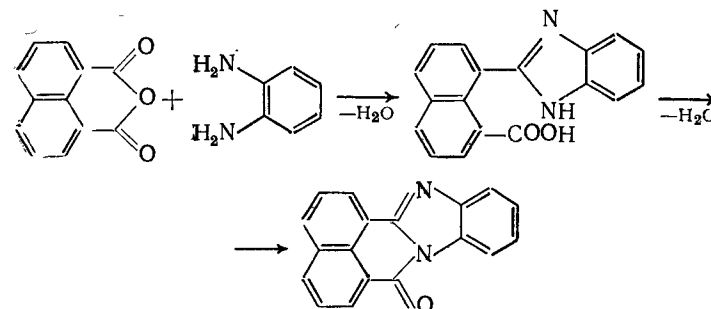
ным продуктом реакции является производное нафталиминовой кислоты (XXI) [500]:



Позже было установлено, что на взаимодействие нафталевого ангидрида с о-фенилендиамином решающее влияние оказывает температура. При 60—80 °С образуется соединение XXI и из него о-аминофенилнафталимид (XXIII), превращающийся при более высоких температурах в НБИ.



В работе [501] на основании экспериментальных данных высказано предположение, что при взаимодействии нафталевого ангидрида с о-диаминимидазольное кольцо образуется раньше, чем имидное:



Тот факт, что Быстржицкий и Ризи при взаимодействии нафталевого ангидрида с о-фенилендиамином выделили промежуточный продукт XXI, не противоречит этой гипотезе, так как не исключена возможность, что дальнейшее превращение полученного ими продукта может протекать с образованием в первую очередь имидазольного, а затем уже имидного кольца.

В 1962 г. было предложено применять НБИ в качестве люминофора с желто-зеленым свечением, интенсивно флуоресцирующего в углеводородных растворителях и в твердом состоянии [507]. Люминофор получил широкое применение при полу-

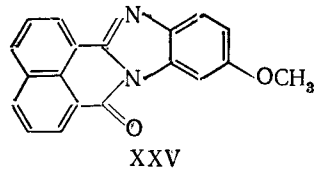
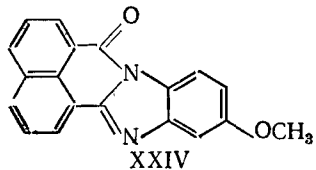
чении материалов для люминесцентной дефектоскопии (гл. 13), его используют для придания люминесцентных окрасок полистиролу и другим полимерам [492], в биологических исследованиях [508]. В качестве люминофоров нашли применение также различные функциональные замещенные НБИ, полученные из замещенных нафталинового ангидрида и *о*-диаминов разного строения [502—506]. Твердые растворы НБИ и его замещенных в полистироле могут быть использованы для дозиметрии γ -излучения (гл. 17).

Синтез нафтоилбензимидазолов из ангидридов *пери*-дикарбоновых кислот в большинстве случаев не представляет затруднений. Многие из них синтезированы сплавлением соответствующих ангидридов и диаминов [509]. Однако отмечены случаи, когда при сплавлении реакция протекает слишком бурно и необходимое соединение получить не удается. Поэтому конденсацию обычно проводят в органических растворителях.

Очень часто вместо *о*-диаминов в качестве исходных продуктов при получении нафтоилбензимидазолов используют нитроамины [510] или *о*-аминоазосоединения [511]. Реакцию ведут в присутствии восстановителей (сульфида натрия в щелочной, гидросульфита натрия в щелочной или уксуснокислой, железа в кислой среде). Образующиеся диамины реагируют с *пери*-ди- или тетракарбоновыми кислотами.

В большинстве случаев при конденсации нафталинового ангидрида с замещенными *о*-фенилендиаминами, так же как и в результате реакции замещенных нафталинового ангидрида с *о*-фенилендиамином, образуются смеси изомеров, которые разделяют кристаллизацией или другими методами. Так, 4- и 5-бензоил-НБИ разделены кристаллизацией из ледяной уксусной кислоты [503], а смесь 4- и 5-ацетил-НБИ разделена благодаря различной растворимости изомеров в спиртовой щелочи [512].

В работе [513] показано, что в смеси продуктов, получающейся при конденсации нафталинового ангидрида с 4-метокси-1,2-фенилендиамином, содержатся два изомерных люминофора (XXIV и XXV), причем более высоким квантовым выходом обладает соединение XXIV, люминесцирующее в более коротковолновой области спектра. Его можно выделить из смеси изомеров кристаллизацией в уксусной кислоте. Спектр испускания обоих изомеров смещен батифлорно относительно спектра незамещенного НБИ.



Электроноакцепторные заместители (NO_2 , CH_3CO , Ph) в 4- и 5-положениях нафталинового ядра НБИ практически одинаково влияют на спектры поглощения, батохромно смещая максимум длинноволновой полосы на 15—25 нм. В то же время разница в строении 4- и 5-изомеров ацетил- и бензоил-НБИ заметно сказывается на положении максимумов флуоресценции, которые у 5-изомеров относительно 4-изомеров смещены в длинноволновую область на 20—30 нм. Большая безызлучательная

деактивация энергии у 5-изомеров находит отражение в значении стоксова сдвига, достигающего у 5-бензоил-НБИ 7300 см^{-1} .

Введение в те же положения молекулы НБИ аминогруппы приводит к резкому батохромному смещению длинноволновой полосы, причем изомеры по окраске и цвету свечения значительно отличаются друг от друга: разница в положениях их максимумов поглощения в диметилформамиде составляет 40 нм, а максимумов флуоресценции — 70 нм [512].

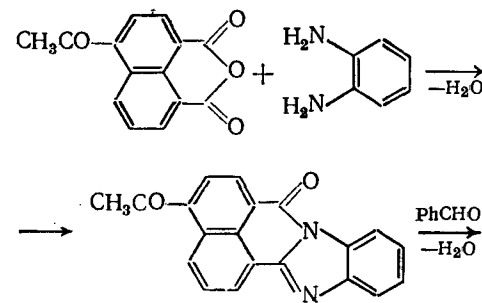
Согласно патенту [514] изомерные соединения, содержащие метоксигруппу в положениях 4 или 5 нафталинового ядра, можно синтезировать из соответствующих галогензамещенных НБИ кипячением их с метанолом в присутствии ацетатов натрия и меди. Полученные люминофоры применяют для окрашивания пластмасс и синтетических волокон.

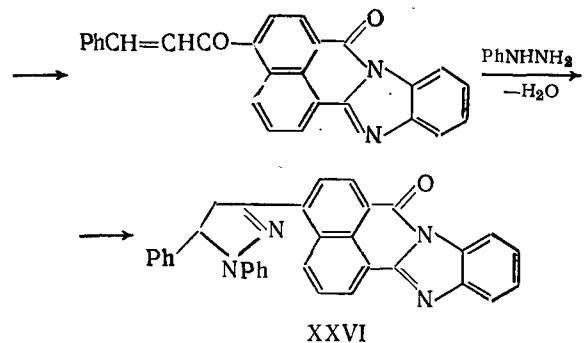
Водорастворимым люминофором с желто-зеленым свечением является продукт конденсации 3-сульфонафталинового ангидрида с *о*-фенилендиамином [515]. При взаимодействии НБИ с хлорсульфоновой кислотой образуется хлорангидрид нафтоилбензимидазол-3-сульфонокислоты, легко реагирующий уже при комнатной температуре с первичными и вторичными аминами и применяемый для их идентификации [516].

Конденсируя 4- и 5-аминозамещенные НБИ с различными альдегидами, получают изомерные азометины, светящиеся в твердом состоянии [517]. Как и в случае соответствующих производных нафталимида, в зависимости от строения альдегидной составляющей азометина можно получить люминофоры, значительно отличающиеся друг от друга по окраске и цвету свечения. Например, смесь 4- и 5-салицилальпроизводных флуоресцирует в желтой, а смесь *n*-диметиламинобензальпроизводных НБИ — в красной области спектра.

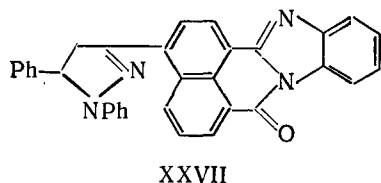
Практическое значение приобрели люминофоры с оранжево-красным и красным свечением, содержащие сопряженные структурные группировки НБИ и 1,3,5-триарил-2-пиразолина [518].

Наиболее простым по строению представителем этой группы веществ является люминофор с оранжево-красным свечением (XXVI), синтез которого осуществлен по схеме





Однако уже на стадии образования ацетилзамещенного НБИ одновременно с 4-изомером получается 5-изомер, из которого после аналогичных превращений может быть синтезирован люминофор XXVII:



Поэтому, если не разделять изомерные ацетилнафтоилбензимидазолы, конечным продуктом синтеза будет смесь изомеров XXVI и XXVII. При практическом использовании этих люминофоров нет необходимости в разделении смеси, так как изомеры очень близки друг к другу по спектральным характеристикам и обладают интенсивной люминесценцией в углеводородных растворителях (абсолютный квантовый выход в толуоле $\approx 0,9$) [517, 519].

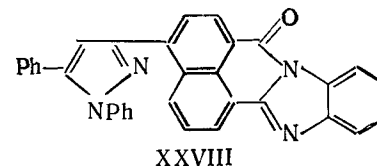
Эти же люминофоры могут быть синтезированы из 4-(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3)нафталево́й кислоты конденсацией с о-фенилендиаминoм [486].

При замещении фенильного радикала в положении 1 пиразолинового цикла 2-нафтильным или при введении в фенильный радикал электронодонорных заместителей в спектрах наблюдаются батохромный и батофлорный сдвиги, образуются вещества с красной люминесценцией [512].

Эти растворимые в органических средах люминофоры применяют для крашения полистирола и полиметилметакрилата, причем уже при малых концентрациях они дают интенсивно флуоресцирующие светопрочные окраски [520].

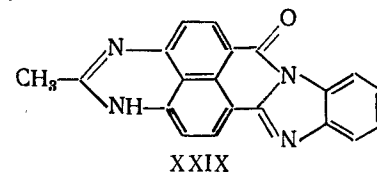
Дегидрированием пиразолинового цикла у соединений XXVI и XXVII синтезированы пиразолилзамещенные НБИ, например люминофор XXVIII,

светящийся в желто-зеленой области спектра [512].

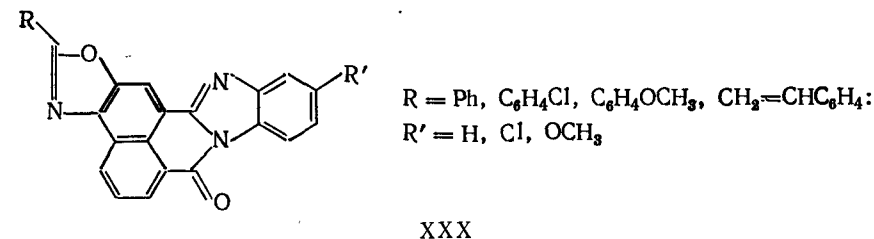


Как промежуточный продукт при получении люминофора XXVIII можно использовать 4-(1,5-дифенил-2-пиразолил-3)нафталево́й кислоту, конденсируя ее с о-фенилендиаминoм. Эта кислота, флуоресцирующая в толуоле в синей области спектра, в свою очередь может быть синтезирована окислением 4-(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3)нафталево́й кислоты или 4-(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3)аценафтена [521].

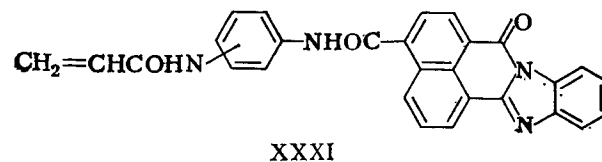
В качестве желтого люминесцентного красителя для полистирола предложено соединение XXIX [522], которое может быть получено из 4,5-диамино-НБИ при нагревании его с уксусным ангидридом [523].



Описаны желтые люминесцентные красители для полиэфирных волокон (XXX) [524]:

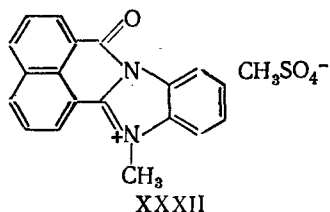


Люминесцентные красители XXXI благодаря наличию акрилоамидной группировки сополимеризуются со стиролом и могут быть использованы для получения структурно окрашенных в желтый цвет полимеризационных пластмасс [525].



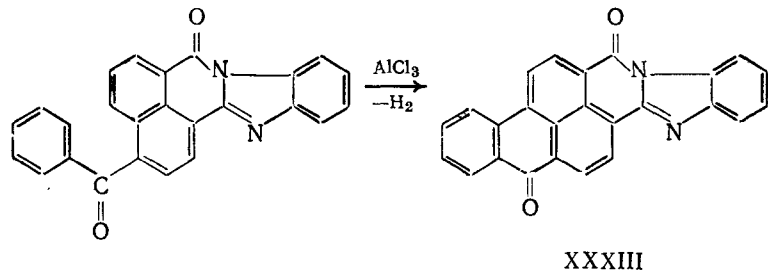
Продукты кватернизации НБИ и его замещенных применяют для крашения полиакрилонитрильных волокон. Простейший из

них (XXXII) дает яркие желтовато-зеленые, светостойкие окраски [526].



Эти красители можно получить обработкой НБИ алкилирующими агентами, например диметилсульфатом [526], или взаимодействием нафталевого ангидрида и его замещенных с *o*-нитроалкиланилинами в среде карбоновых кислот в присутствии железа [527]. Краситель XXXII в водных растворах обладает интенсивной желто-зеленой флуоресценцией.

4- и 5-Бензоил-НБИ используют в качестве промежуточных продуктов в синтезе люминофоров, содержащих одновременно группировки бензантрона и НБИ. Для этого их нагревают с безводным хлоридом алюминия, например:



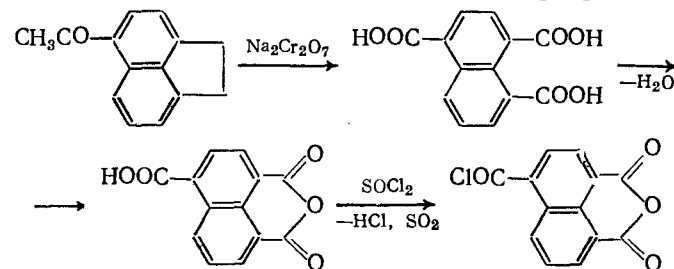
После замыкания циклов образуются вещества с более длинноволновой флуоресценцией, существенно различающиеся по цвету свечения. Соединение XXXIII — люминофор оранжевого, а его изомер, образующийся при циклизации 4-бензоил-НБИ, — желто-оранжевого свечения [528]. Смесь изомеров может быть получена конденсацией *o*-фенилендиамин с ангидридом бензантрондикарбоновой кислоты — продуктом циклизации 4-бензоилнафталевого ангидрида [529]. Смесь изомеров, как и отдельные изомеры, может быть использована для придания люминесцентных окрасок полимерным материалам.

ПРОИЗВОДНЫЕ 4-КАРБОКСИНАФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

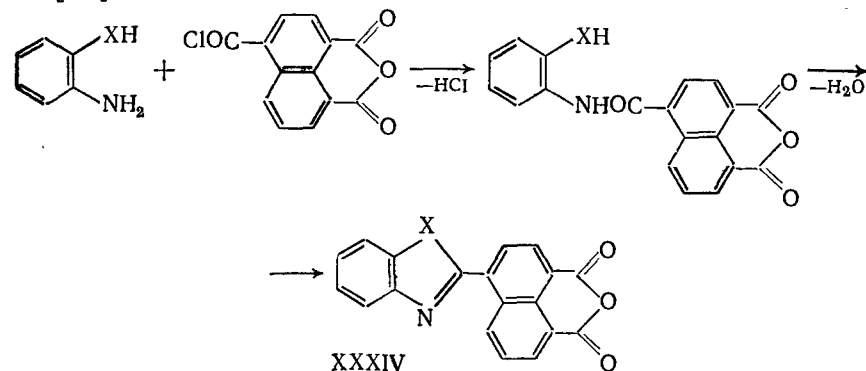
Интересным промежуточным продуктом в синтезе люминофоров — производных нафталевой кислоты оказался 4-карбоксихафталевый ангидрид (ангидрид нафталин-1,4,5-трикарбоновой кислоты). Наличие у него дополнительной по сравнению с нафталевым ангидридом реакционноспособной функциональной группировки (карбоксильной группы) открывает большие возможности для получения новых и модификации уже известных

молекул люминофоров, производных нафталимида и нафтоилбензимидазола, позволяет вводить в люминофоры, полученные из нафталевого ангидрида, группировки, которые могут усилить люминесценцию, сдвинуть ее в нужную область спектра.

Нафталинтрикарбоновую кислоту получают окислением 5-ацетилацетнафта бихроматом натрия в уксуснокислой среде [530]. При нагревании она легко превращается в 4-карбоксихафталевый ангидрид, который при взаимодействии с тионилхлоридом образует монохлорангидрид [531]:



Из хлорангирида конденсацией с *o*-аминофенолом, *o*-тиофенолом или *o*-фенилендиамином получают 4-бензозолиафталевые ангидриды (XXXIV; X=O, S, NH). Образующиеся в качестве промежуточных продуктов *o*-гидрокси-, *o*-меркапто- и *o*-аминоанилиды циклизуются в соответствующие бензозолы [532]:

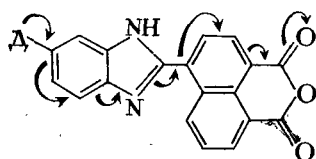


Соединения XXXIV ярко светятся в углеводородных растворителях, менее интенсивно — в кристаллах. Максимумы люминесценции в толуоле бензоксазолил-, бензтиазолил- и бензимидазолилнафталевых ангидридов лежат соответственно при 435, 450 и 465 нм.

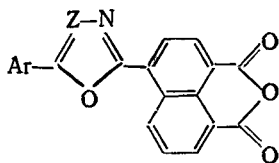
Применяя вместо *o*-аминофенола и *o*-фенилендиамина их замещенные в ароматическом ядре, получают замещенные бензоксазолил- и бензимидазолилнафталевых кислот и их ангидридов. Электронная природа заместителей в бензимидазолильном радикале оказывает значительное влияние на цвет свечения [532].

Незамещенный бензимидазолилнафталевый ангидрид представляет собой соединение мезомерного строения, у которого электронная плотность на обоих атомах азота одинакова. При

наличии в бензольном ядре бензимидазольной группировки электронодонорного заместителя (Д) равномерное распределение электронной плотности в гетероцикле нарушается. Предпочтительной становится энергетически более выгодная молекулярная система, в которой осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие по цепи сопряженных связей, соединяющей электронодонорный заместитель с карбонильной группой остатка нафталявого ангидрида. Следствием этого является существенный батохромный сдвиг длинноволновой полосы в спектре поглощения и батофлорный в спектре люминесценции:



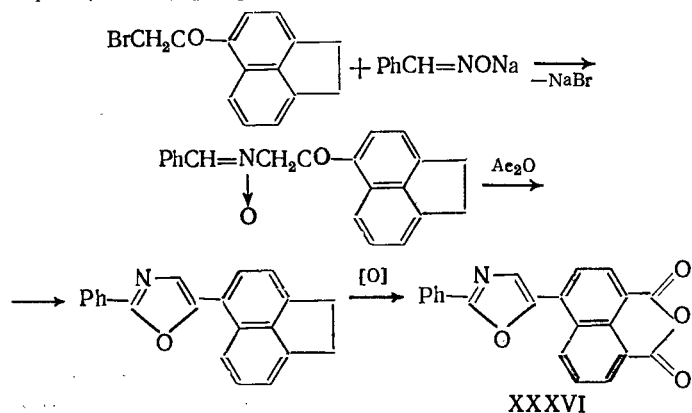
Почти одновременно с бензазолилнафталевыми ангидридами описаны ангидриды арилоксазолил- и арилоксадиазолилнафталевых кислот (XXXV; Z=CH, N).



XXXV

Для синтеза этих соединений применяют методы, обычно используемые при получении 2,5-диарилзамещенных оксазола и 1,3,4-оксадиазола (см. гл. 4). Хлорангидриды 4-карбоксонафталявого ангидрида (4-хлорформилнафталявый ангидрид) конденсируют с ω-аминометиларилкетонами или с моногидазидами ароматических кислот; образующиеся продукты подвергают циклизации нагреванием с хлороксидом фосфора [533].

Для сравнения с 4-(5-фенилоксазолил-2)нафталевым ангидридом (XXXV; Z=CH; Ar=Ph) синтезирован его изомер — 4-(2-фенилоксазолил-5)нафталявый ангидрид (XXXVI) [534]:



XXXVI

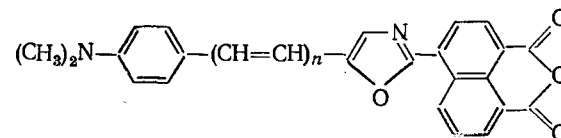
Изомеры по спектральным характеристикам мало различаются. Их можно рассматривать как *пери*-замещенные 2-фенил-5-(1-нафтил)- или 2-(1-нафтил)-5-фенилоксазолов. Введение в нафталиновое ядро *пери*-ангидридной группировки сопровождается резким смещением спектров поглощения и люминесценции в сторону длинных волн.

Люминофоры, содержащие оксадиазольный цикл, — более сильный акцептор электронов, чем оксазольный, поглощают и люминесцируют в более коротковолновой области, чем их оксазольные аналоги [535].

Соединения XXXV и XXXVI светятся в твердом состоянии и в органических растворителях, способны, как и бензазолилнафталевыми ангидриды, растворяться в водных растворах щелочей, но при этом люминесценция становится более коротковолновой и ее интенсивность уменьшается [536].

Замещение в их молекулах фенильного радикала 4-бифенильным, 1- или 2-нафтильными радикалами вызывает сравнительно небольшие батохромный и батофлорный сдвиги спектров растворов в толуоле (10—15 нм), но значительно повышает квантовый выход [536, 537].

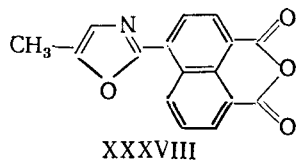
Введение в фенильный радикал в *пара*-положение к гетероциклу электронодонорных заместителей сопровождается благодаря их взаимодействию с карбонильными группами ангидридной группировки значительным длинноволновым смещением спектров поглощения и люминесценции и повышением квантового выхода [535, 538]. Наиболее четко эти эффекты проявляются в ряду диметиламинозамещенных (XXXVII; $n=0, 1, 2$). Аномально большой стоксов сдвиг у этих соединений, по-видимому, связан со структурными изменениями, которые претерпевают их молекулы в возбужденном состоянии; молекулярные диаграммы показывают, что длинноволновые полосы в их спектрах поглощения обусловлены значительным переносом заряда в сторону *пери*-ангидридной группировки [539, 540]:



XXXVII

При введении между арильным радикалом с *пара*-диметиламиногруппой и оксазольным циклом виниловых групп батофлорный сдвиг, как и в ряду диарилполиенов, значительно больше батохромного; с увеличением стоксова сдвига падает квантовый выход. Максимум люминесценции в толуоле у люминофора с наиболее длинноволновым свечением (XXXVII; $n=2$) достигает 710 нм, стоксов сдвиг составляет 5900 см^{-1} , квантовый выход падает до 0,12 [541].

Промежуточным продуктом синтеза соединений с виниленовыми группами является 4-(5-метилоксазолил-2)нафталевый ангидрид (XXXVIII), полученный из 4-хлороформилнафталевого ангидрида и α -аминоацетона с последующим замыканием оксазольного цикла:



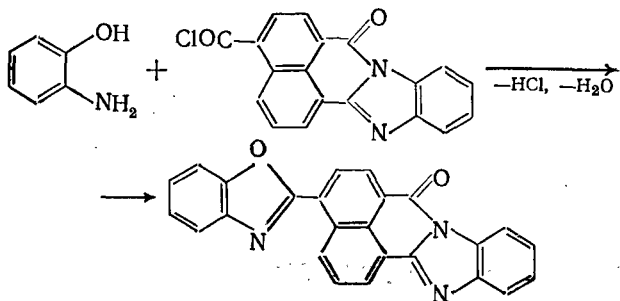
В отличие от аналогичного по строению соединения, не содержащего ангидридной группировки и не обладающего люминесценцией, метилоксазолилнафталевый ангидрид является люминофором синего свечения с квантовым выходом $\sim 0,3$ [542].

При взаимодействии с бромсукцинимидом он легко превращается в бромметильное производное [543], из которого по реакции РО-олефинирования с применением *п*-диметиламинобензальдегида или *п*-диметиламинокоричного альдегида получают соединения с одной или двумя виниленовыми группами [540].

Исследованы [544] спектры поглощения и люминесценции фенилоксазолил- и фенилоксадиазолилнафталевых ангидридов и их замещенных в фенильном радикале в толуоле, диоксане, хлороформе, ацетоне и диметилформамиде. 4-(5-Фенилоксазолил-2)-нафталевый ангидрид имеет наиболее высокий квантовый выход в ацетоне и хлороформе ($\sim 0,6$).

Фенилимиды бензазолил- и арилазолилнафталевых кислот по спектрально-люминесцентным свойствам мало отличаются от ангидридов, но у диметиламинозамещенных арилазолилнафталевых кислот стоксов сдвиг значительно меньше, чем у соответствующих ангидридов [533, 538]. *N*-Аминоимиды арилоксазолилнафталевых кислот не люминесцируют в органических растворителях; интенсивная люминесценция появляется после ацетилирования *N*-аминогруппы [545].

При взаимодействии бензазолил- и арилазолилнафталевых ангидридов с *о*-фенилендиамином образуются смеси 4- и 5-замещенных НБИ; направленным синтезом из хлорангидридов 4- и 5-карбоксамещенных НБИ [546] установлено строение отдельных изомеров [532, 547, 548]. Например:



Спектры поглощения и люминесценции изомерных веществ в большинстве случаев близки, вследствие чего при практическом использовании люминофоров нет необходимости в разделении их смесей. Продукт, образующийся при конденсации *п*-диметиламинозамещенного фенилоксазолилнафталевого ангидрида с *о*-фенилендиамином, является люминофором красного свечения с квантовым выходом в толуоле 0,95 [539].

Бензазолил- и арилазолилнафталевые ангидриды используют как люминесцентные составляющие дневных флуоресцентных пигментов и красок; полученные из них гетерилзамещенные НБИ можно использовать для окрашивания полистирола [548, 549].

Максимумы флуоресценции люминофоров, синтезированных на основе 4-карбоксонафталевого ангидрида, в толуоле лежат в интервале 425—710 нм, квантовые выходы толуольных растворов изменяются от 0,12 до 0,95 [539, 541, 549]. Таким образом, использование 4-карбоксонафталевого ангидрида в качестве промежуточного продукта позволяет синтезировать органические люминофоры с гаммой цветовых оттенков, охватывающей широкую область спектра.

Появление все новых областей применения нафталевой кислоты, ее замещенных и производных в синтезе люминофоров свидетельствует о больших и еще далеко не исчерпанных возможностях использования этих ценных продуктов.

Часть II

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

ГЛАВА 8

ДНЕВНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ПИГМЕНТЫ И КРАСКИ

Необычная яркость дневных флуоресцентных красок (ДФК) обусловлена наличием в них органических люминофоров. В то время как яркость обычных красок определяется только отраженными от окрашенной поверхности лучами, у дневных флуоресцентных красок часть поглощенных лучей трансформируется в люминесцентное излучение, которое, суммируясь с отраженным светом, сообщает окраскам большую интенсивность. Яркость ДФК в несколько раз превосходит яркость отражающих красок.

Свечение ДФК вызывается ультрафиолетовыми и коротковолновыми видимыми лучами солнечного света. Наиболее яркие при дневном свете желто-зеленые, желтые, оранжевые и оранжево-красные краски.

Эмалевые, художественные и печатные ДФК получают комбинацией дневных флуоресцентных пигментов (ДФП) с различными связующими. ДФП представляют собой твердые растворы органических люминофоров или их смесей с красителями в поликонденсационных или (значительно реже) в полимеризационных смолах. Иногда люминофоры образуют со смолами химическую связь. Благодаря хрупкости смол, в которых растворены или с которыми связаны люминофоры, ДФП могут быть легко превращены в тонкодисперсные порошки.

Наиболее распространены ДФП на основе карбамид- и меламиноформальдегидных смол, модифицированных одноатомными или многоатомными спиртами, а также арилсульфамидами [550]. Пигменты с использованием смол, модифицированных арилсульфамидами, в большинстве случаев более яркие, более хрупкие и светопрочные, чем пигменты на основе других смол.

Описаны ДФП на основе смол более сложного строения. Так, авторы работы [551] предлагают вводить в реакцию поликонденсации наряду с меламинам, формальдегидом и арилсульфамидом левоглюкозан. Более высокой, чем у этих пигментов, температурой плавления, повышенной термо-, свето- и атмосфероустойчивостью обладают пигменты на основе продуктов поликонденсации арилсульфамида, 2,4-диамино-6-фенилтриазина-1,3,5 и формальдегида [552]. Предложен способ получения ДФП путем поликонденсации арилсульфамидов, формальдегида и карбамида или тиокарбамида в присутствии уротропина [553]. Для получения легкораспыляемых пигментов поликонденсацию толуолсульфамида с меламинам и формальдегидом ведут в смеси водорастворимого органического растворителя с водой в присутствии люминесцентного красителя и защитного коллоида, в качестве которого может быть использован, например, поливинилацетат [554].

Описаны ДФП на основе полиуретанов и поликарбамидов, обладающие высокой устойчивостью к большинству органических растворителей (компоненты ДФП нерастворимы в них). Эти пигменты получают при поликонденсации изоцианатов различного строения со спиртами, водой, аминами, амидами или их смесями в присутствии люминофоров [555]. Так, для получения одного из указанных ДФП толуольный раствор толуилдиизоцианата эмульгируют в водном растворе родамина С; после взаимодействия изоцианата с водой в осадок выпадают микрочастицы полиуретановой смолы, окрашенной родамином [556].

Ряд патентов посвящен получению высокоплавких основ ДФП — соконденсатов смол. Описаны сополимеры акриловых

смол с карбамидформальдегидными [557] или полиэфирными [558] смолами, модифицированными спиртами. В качестве основы пигментов предложены [559] смолы, полученные сополиконденсацией карбамид- или триазинформальдегидных смол с полиэфирными. С целью придания пигментам большей устойчивости к растворителям в соконденсаты можно ввести эпоксидную смолу, активные группы которой взаимодействуют с гидроксильными и карбоксильными группами полиэфирных смол [559].

Существенный интерес представляет получение пигментов осаждением окрашенных люминофорами алкидных смол типа глицфталевой [560], ксилитфталевой [561], триметилпропанфталевой (ТМПФ) [562] и других смол подобного строения [562, 563] на гидроксиде алюминия. Для этого смолы растворяют в аммиаке и прибавлением сульфата алюминия осаждают пигменты, которые могут быть использованы в теперных красках [564].

Органические люминофоры вводят в смолы в процессе получения последних. Строение люминофоров оказывает решающее влияние на цветовые характеристики пигментов и красок, полученных из них с помощью различных связующих.

Цвет ДФК — один из важнейших показателей их качества. Оптические свойства поверхностей, окрашенных как дневными флуоресцентными, так и обычными отражающими красками, описываются колориметрическими характеристиками — цветовым тоном, чистотой цвета (насыщенностью) и яркостью.

Цветовой тон λ определяется длиной волны монохроматического излучения, которое должно быть добавлено к белому для воспроизведения исследуемого излучения. Доля монохроматического света характеризует чистоту цвета P , которая может принимать значения от нуля (для белого цвета) до 100% (для монохроматических цветов) [565, с. 79—80]. Цветовой тон и чистота цвета характеризует качественную сторону излучения, яркость (V) — количественную.

При получении желтых пигментов и красок различных оттенков в большинстве случаев достаточно введения люминесцентных красителей соответствующих цветов свечения. Оранжевые и оранжево-красные пигменты и краски обычно содержат люминесцентные композиции, состоящие из двух или трех люминофоров; иногда для придания необходимого оттенка добавляют нелюминесцирующие или слабо люминесцирующие красители.

Значительные трудности возникают при создании зеленых и особенно синих и фиолетовых ДФП. Наряду с люминофорами соответствующих цветов свечения они почти всегда (за редким исключением для фиолетовых ДФП [566]) содержат нелюминесцентные красители, сообщающие им окраску при дневном свете. Так как в солнечном свете содержится мало УФ-лучей, необходимых для возбуждения люминофоров голубого и фиоле-

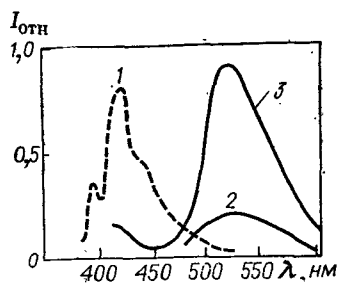


Рис. 11. Спектры флуоресценции 2-(*p*-стирил-фенил)-5-фенилсказола (1), 3-метоксибензантрона (2) и их смеси (3) в МТСФ-смоле.

того свечения, а видимым светом они не возбуждаются, пигменты этих цветов и полученные из них краски по яркости мало отличаются от обычных красок.

Одним из первых люминофоров желто-зеленого свечения, примененных для получения ДФП, был 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафтальазин [550], достаточно интенсивно светящийся в МТСФ-смоле — продукте поликонденсации меламина, формальдегида и толуолсульфамида. Но эти пигменты широкого распространения не получили из-за малой насыщенности окраски и ограниченной растворимости в МТСФ-смоле. Этим недостатком лишен 3-метоксибензантрон, хорошо растворимый в МТСФ-смоле и образующий с ней прочные межмолекулярные водородные связи [567], повышающие интенсивность свечения. Поскольку квантовый выход люминесценции 3-метоксибензантрона даже при наличии МВС с растворителем невелик, была исследована возможность повышения интенсивности его свечения в МТСФ- и триметилпропанфталевой (ТМПФ) смолах путем дополнительного введения люминофоров голубого свечения, являющихся донорами энергии возбуждения [568]. Такими люминофорами были арилэтиленовые замещенные 2,5-диариллоксазолы, спектры люминесценции которых хорошо перекрываются со спектром поглощения 3-метоксибензантрона.

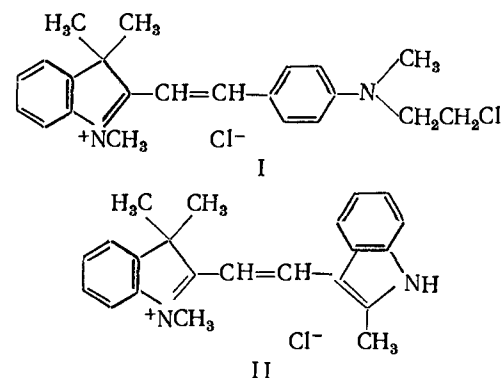
Независимо от строения люминофора-донора интенсивность люминесценции 3-метоксибензантрона в оптимально подобранных смесях возрастает в 2—4 раза, в то время как интенсивность свечения донора очень сильно ослабевает или его полоса люминесценции в спектре не проявляется совсем (рис. 11). Повышение интенсивности люминесценции 3-метоксибензантрона в смесях, по сравнению с люминесценцией индивидуальных соединений, является следствием переноса к нему энергии возбуждения от люминофоров с более коротковолновым свечением.

В МТСФ-смоле интенсивность люминесценции повышается больше, чем в ТМПФ-смоле. Это свидетельствует о существенном значении характера твердой матрицы ДФП.

Перенос энергии возбуждения между люминофорами в МТСФ-смоле, но с участием 3-метоксибензантрона в качестве не акцептора, а донора энергии наблюдается в растворах его смесей с родамином С и родамином 6Ж [569] — красителями, широко используемыми при получении ДФП [550, 559]. Оранжево-красные пигменты, содержащие смесь 3-метоксибензантрона с родаминами С и 6Ж, обладают большой яркостью и

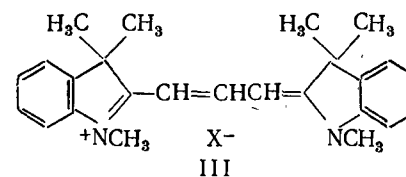
служат для получения эмалевых и художественных гуашевых ДФК.

Описаны ДФП желтого, оранжевого и оранжево-красного цветов на основе МТСФ-смолы с использованием смесей 3-метоксибензантрона с красителями катионным розовым 2С (I) и катионным оранжевым Ж (II); в одну из композиций наряду с 3-метоксибензантроном и катионным оранжевым Ж введен родамин 6Ж [570]:



Полученные из них эмали в 2—4 раза ярче отражающих красок аналогичных цветов и обладают значительной устойчивостью к УФ-свету.

Применение астрафлорина (III) позволило получить ярко-розовый, а в смеси с 3-метоксибензантроном — оранжево-красный пигменты и эмалевые краски из них, значительно превосходящие по яркости краски, содержащие катионный розовый 2С [571]. У оранжево-красной эмали наряду с яркостью значительно возрастает чистота цвета.



Эффективными люминесцентными составляющими ДФП на основе МТСФ-смолы являются производные антрапиридона. Описаны ДФП и эмалевые краски из них, содержащие соединения с заместителями в различных положениях молекулы антрапиридона [572].

Ниже представлены колориметрические характеристики ДФК желтых оттенков, содержащие антрапиридон и его заместители, и для сравнения — данные об отражающих красках аналогичного тона:

	λ , нм	B , %	P , %
Антрапиридон	569	90	48
N-Метилантрапиридон	570	89	47
1-Гексиламиноантрапиридон	569	98	92
1-Гексиламино-N-метилантрапиридон	568	102	94
1-Циклогексиламино-N-метилантрапиридон	568	102	95
Желтая отражающая краска [573]	579	55	93
Лимонно-желтая отражающая краска [573]	572	78	80

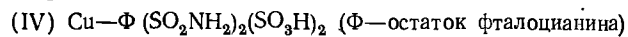
Как видно, введение в МТСФ-смолу антрапиридона и его N-метильного аналога не позволяет получить яркие, достаточно чистые по цветовому тону краски. Гексил- и циклогексиламино-группы в положении 1 антрапиридона и N-метилантрапиридона, не меняя цветового тона, существенно увеличивают яркость красок. При введении в ДФП вместо 1-замещенных их 6-изомеров окраска резко углубляется — от лимонно-желтой до пурпурной.

1-Гексиламино- и 1-циклогексиламино-N-метилантрапиридоны в смеси с родаминами С и 6Ж использованы для получения красных, а в смеси с бриллиантовым зеленым — зеленых пигментов и красок, в 2—3 раза превосходящих по яркости отражающие краски тех же цветов.

В качестве люминесцентных составляющих ДФП предложены различные замещенные нафталевого ангидрида и N-фенилнафталимида (см. гл. 7).

Введение в МТСФ-смолу 4-аминонафталевой кислоты или ее ангидрида привело к получению лимонно-желтого, а в смесях с красителями — красных и зеленых пигментов [574]. Более эффективными люминесцентными составляющими ДФП оказались различные производные имидов 4-аминонафталевой кислоты [575—577].

Для получения ДФП красных оттенков на основе МТСФ-смолы применяли бензоксазолил-, бензтиазолил- и бензимидазолилнафталевые ангидриды в смесях с родаминами С и 6Ж. При введении в МТСФ-смолу этих ангидридов в комбинации с водорастворимым фталоцианиновым красителем — прямым бирюзовым светопрозрачным К (IV) — в зависимости от строения бензазолильного остатка образуются бирюзовые или зеленые пигменты [578]



Наиболее целесообразно применять бензимидазолилнафталевый ангидрид, который, по-видимому, структурно связывается с МТСФ-смолой с помощью имидазольного кольца. Такие пигменты наряду с высокой яркостью обладают большой миграционной устойчивостью. 4-(5-Арилоксазолил-2)нафталевые кислоты и их фенилимиды, иногда в смеси с 3-метоксибензантроном, вводили в МТСФ- и ТМПФ-смолы [579]. Полученные пигмен-

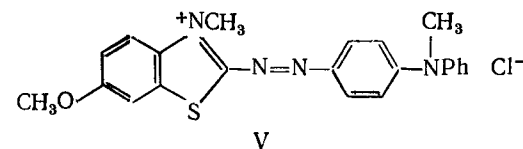
ты использовали при изготовлении желтых и красных эмалевых и водно-эмульсионных красок.

Для повышения миграционной устойчивости и прочности ДФП к действию органических растворителей предложено вводить в пигменты люминофор с активной группировкой — продукт конденсации фенилимида 4-аминонафталевой кислоты с эпихлоргидрином [580]. В процессе поликонденсации он химически связывается с ДФП. Пигменты по яркости близки, а в некоторых случаях превосходят аналогичные ДФП, у которых люминесцентной составляющей служит 3-метоксибензантрон [581].

Миграционно-устойчивые пигменты, применяемые в ДФК, предназначенных для печати по полиэтилену [582], получены введением в МТСФ-смолу 3-карбокси-4-гидроксифенилимида 4-амино-6-сульфонафталевой кислоты [583].

Производные нафталимида применяют как люминесцентные добавки в флуоресцентные карандаши. Пигменты на основе МТСФ-смолы, содержащие производные нафталимида, например натриевую соль *n*-толилимида 3-сульфо-4-аминонафталевой кислоты, вводят в смесь амидов жирных кислот с C_{16-18} , массу расплавляют, отливают в формы и получают грифели для флуоресцентных карандашей с хорошими пишущими свойствами [584].

Несмотря на обилие люминофоров фиолетового и синего свечения, число люминесцентных составляющих, используемых в ДФП этих цветов, невелико. Одним из эффективных люминофоров оказался фенилимид 4-ацетиламинонафталевой кислоты, применяемый в смеси с синим катионным красителем (V) для получения голубого пигмента. Приготовленная из пигмента дневная флуоресцентная эмаль прочна к УФ-свету и атмосферным воздействиям [585]:



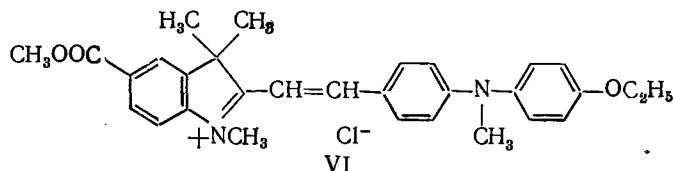
В качестве люминесцентных составляющих синих и фиолетовых ДФП предложены также 1,3,5-трифенил-2-пирозолин [586] и производные 5,6-бензокумарина [587].

Трудности получения фиолетовых ДФП связаны не только с поисками подходящих люминофоров, но и с подбором люминесцентных красителей, так как лишь немногие из них в сочетании с выбранным люминофором позволяют получать яркие ДФК с высокой чистотой цвета. Поэтому большой интерес представляет работа [586], в которой описаны ДФП на основе МТСФ-смолы, включающие аминзамещенные антрахинондиазолов. Большинство из этих люминофоров интенсивно све-

тятся в органических растворителях в области 595—630 нм. Они одновременно придают пигментам яркую окраску при дневном свете и люминесцентные свойства. Благодаря этому можно получить яркие фиолетовые пигменты различных оттенков без добавок нелюминесцентных красителей.

Известно применение в ДФП 1,4-дистирилбензола, его замещенных и близких ему по строению углеводородов с более длинными или более короткими цепями сопряжения [588, 589]. Некоторые из них — люминофоры синего свечения — используют для получения белых ДФП. Обладая свойствами оптических отбеливателей, они при введении в МТСФ-смолу придают ей высокую степень белизны [589].

1,4-Дистирилбензол в смеси с метиленовым голубым вводят в синий, а в смеси с фиолетовым катионным красителем VI — в фиолетовый ДФП [583].



Для получения желтых, красных и зеленых пигментов предложены 4'-, 4',4''-динитро-, 4'-диметиламино-*n*-дистирилбензолы и фенилантрилзамещенный 1,4-дивинилбензол, люминесцирующие в желто-зеленой области [588]. Все они в жидких растворах при облучении УФ-светом обнаруживают лишь слабое свечение, но интенсивность их люминесценции резко увеличивается в МТСФ-смоле. С помощью этих люминофоров получены яркие зеленые ДФП и ДФК различных оттенков, содержащие смеси этих соединений с красителями трифенилметанового ряда — основным бирюзовым или бриллиантовым зеленым.

Красные ДФК, в состав которых входят нитродистирилбензолы и катионный розовый 2С, по яркости уступают красным краскам с другими люминесцентными составляющими, но их преимуществом является чисто красный цвет без примеси желтого и пурпурного.

Известно применение в ДФП (кроме уже отмеченных катионных, трифенилметановых и некоторых других красителей) пиронинов, акридиновых, оксазиновых и тиазиновых [590], бензксантоновых и бензтиоксантоновых [591] красителей. Используют также диарилметановые и фталейновые красители [592], диимид перилена 3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты [576], арилоксазолилзамещенные родамина С [593]. Концентрация окрашивающих веществ в ДФП составляет 2—3% от массы пигмента [550].

При получении эмалевых ДФК пигменты совмещают с бесцветными или слабо окрашенными связующими, в качестве которых предложены алкидные [591, 594], полиакриловые [550,

595] и другие смолы. В ряде случаев применяют растворы сополимеров. Так, устойчивые, быстро сохнувшие эмалевые краски удалось получить, применяя в качестве связующих растворов сополимеры метилметакрилата с винилбутиловым эфиром [596] и метилметакрилата с акрилонитрилом и стиролом [597].

При крашении эмалевыми ДФК образуются пленки, прозрачные для падающих лучей и света люминесценции, излучаемого люминофорами, входящими в состав ДФК. Для повышения укрывистости в краски вводят ДФП в максимально возможной концентрации, зависящей от свойств связующего. Для повышения яркости ДФП их наносят на слой белой эмали [598].

Светостойкость флуоресцентных покрытий в большинстве случаев невелика. Для ее повышения на покрытие наносят фильтр-лаки, содержащие светостабилизаторы, главным образом поглотители УФ-лучей — производные бензофенона, например 2-гидрокси-4-метоксибензофенон [599], производные бензотриазола [600], неопределенные ароматические кетоны [601] и др. Патент [602] для предупреждения окислительной деструкции люминофоров, приводящей к обесцвечиванию ДФП, предлагает вводить в них добавки, обладающие восстановительными свойствами. ДФП, содержащие сульфит кальция, устойчивы к хранению и обладают повышенной укрывистостью [603].

Как связующее гуашевых ДФК рекомендована карбоксиметилцеллюлоза, темперных красок — поливинилацетатная эмульсия. При получении полиграфических печатных красок связующие представляют собой сложные композиции и в зависимости от способа печати (трафаретная, офсетная, глубокая, высокая печать) в них применяют различные печатные олифы, нитроцеллюлозу, минеральные масла, воск, литографский лак, канифоль и другие материалы [550, 577, 604]. Краски для глубокой печати, описанные в [605], наряду с ДФП на основе МТСФ-смолы, модифицированной бутанолом, содержат цинкокальциевый резинат канифоли, диспергатор НФ, циклокаучук, уайт-спирит и толуол. В красках для печати по тканям ДФП находится в композициях с акриловой [577] или поливинилацетатной [606] эмульсиями.

Дневные флуоресцентные пигменты и краски применяются там, где необходимо повысить дальность и отчетливость видения или усилить декоративный эффект. Ими пользуются в гражданской авиации для маркировки самолетов и окраски аэродромных знаков, обеспечивающих более безопасный полет в сложных метеорологических условиях, окрашивают дорожные и навигационные знаки, широко используют в рекламном деле, декоративной живописи, в полиграфической и текстильной печати.

В последние годы ДФП все шире применяют для окрашивания пластмасс. Применение их для этой цели рассмотрено в гл. 9.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ПЛАСТМАСС И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Быстрое развитие химии полимерных материалов заставило исследователей решить проблему окрашивания пластмасс и синтетических волокон. Известные красители, ранее применявшиеся для крашения текстильных материалов естественного происхождения, в большинстве случаев оказались непригодными для синтетических волокон. Понадобилась разработка специального ассортимента красителей, учитывающего особенности этих материалов и условия их крашения.

Пластмассы и синтетические волокна окрашивают в процессе образования полимеров или при переработке их в изделия. И в том и в другом случае крашение ведется при сравнительно высоких температурах и требует повышенной термостойкости красителей. Особенно важно это при крашении в массе полиамидов и полиэфиров, которое проводят в расплаве полимера при 250—300 °С.

Красители не должны изменять цвет в процессе крашения в массе, возгоняться и ухудшать механические свойства окрашиваемых смол, в том числе способность расплава, предназначенного для синтетических волокон, к формованию в нити.

При крашении полиэтилена от красителей требуется высокая миграционная устойчивость. Большое значение имеет стойкость окрасок к действию растворителей и к другим физико-химическим воздействиям.

Крашение готовых синтетических волокон обычно ведут в красильных ваннах, применяя для этой цели либо растворимые в воде, либо дисперсные красители.

Независимо от способа крашения основной характеристикой красителей должна быть способность придавать полимерам красивые и яркие окраски. Этого можно достигнуть, используя органические люминофоры. Так как большинство из них обнаруживает интенсивное свечение в твердых растворах, крашение предпочтительно ведут в массе. При этом следует учитывать ряд факторов, которые могут привести к ослаблению люминесценции или полному ее тушению.

По мере увеличения концентрации люминофора в окрашиваемом полимере интенсивность свечения повышается до определенного предела. Поэтому для каждого из применяемых люминофоров должна быть установлена оптимальная концентрация, при которой его использование наиболее эффективно. Уже при концентрации 0,01—0,1% от массы полимера обычно получают очень яркие с хорошей насыщенностью цвета окраски, особенно интенсивно люминесцирующие на гранях изделий из окрашенных прозрачных полимеров [488].

Заслуживает внимания возможность применения смесей люминофоров различных цветов свечения. Так, смешивая желтый

и красный люминофоры, можно получить окраски оранжевого цвета, оттенки которых меняются в зависимости от соотношения взятых красителей.

В некоторых случаях для крашения пластмасс используют смеси люминофоров с нелюминесцентными красителями, но при этом необходимо учитывать оптические характеристики компонентов смеси, поскольку в противном случае можно значительно понизить интенсивность свечения люминофора. Такой эффект наблюдается в тех случаях, когда нелюминесцентный краситель поглощает коротковолновые лучи света, необходимые для возбуждения люминесценции, или поглощает излучаемый люминофором свет.

В литературе, преимущественно патентной, имеются указания на применение люминесцентных соединений различных классов для крашения синтетических материалов. Большинство из них описано в предыдущих главах. Поэтому мы ограничимся лишь рассмотрением небольшого числа примеров использования органических люминофоров при крашении в разных условиях наиболее важных по своему практическому значению полимеров.

В последнее время все большее значение для крашения пластмасс и синтетических волокон в массе приобретают 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол, его замещенные и производные, рекомендованные для крашения полистирола, полиметилметакрилата, полиамидов и полиэфиров* [488, 607].

В работе [608] исследована окраска нафтоиленбензимидазольных и близких им по строению красителей, их устойчивость в условиях крашения капрона в массе, способность окрашенных ими полиамидных смол формоваться в нити и прочность полученных окрасок к различным физико-химическим воздействиям. При введении в капрон нафтоиленбензимидазола и его функциональных замещенных получают главным образом желто-зеленые и желтые цвета с высокой прочностью к мокрому обработкам, трению и со средней светопрочностью. При крашении ими полистирола и полиметилметакрилата светопрочность окрасок значительно выше [488].

Применение различных гетерилзамещенных нафтоиленбензимидазола при крашении полистирола и полиметилметакрилата дает возможность получить широкую цветовую гамму флуоресцентных окрасок, охватывающую зеленую, желтую, оранжевую и красную области спектра [609]. Например, при крашении этих полимеров 1,5-диарилпиразолинил-3-замещенными нафтоиленбензимидазола (см. гл. 7) получают в зависимости от характера арильного заместителя в положении 1 пиразолинового цикла светопрочные оранжево-красные окраски.

Яркие, интенсивно флуоресцирующие, окраски различных

* О люминесцентных красителях, производных нафталевой кислоты, нафталимида и нафтоиленбензимидазола, см. также гл. 7.

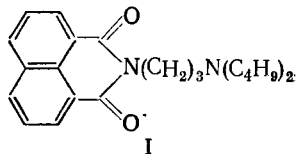
цветов получают при крашении полистирола и других полимеров ангидридами и N-замещенными имидами гетерилнафталевых кислот. Для этого могут быть, например, использованы замещенные в гетероцикле 4-пиразолинилнафталевые кислоты (см. гл. 7), образующие внутренние ангидриды и, вероятно, структурно связывающиеся с полиамидами и окрашивающие пластмассы в желто-оранжевый цвет. Красивые и яркие флуоресцентные оранжевые окраски сообщают полистиролу N-замещенные имиды этих кислот.

Среди производных нафталимида и нафтоиленбензимидазола известны водорастворимые и дисперсные красители для синтетических волокон. Дисперсные красители не растворимы или мало растворимы в воде и окрашивают обладающие гидрофобными свойствами синтетические волокна из водных дисперсий. В процессе крашения образуются твердые растворы красителей в волокне.

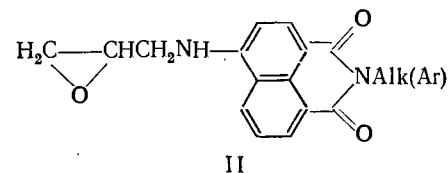
Алкид- и арилимиды 3-сульфо-4-аминонафталевой кислоты и продукты замещения атома водорода их аминогруппы алкильным, гидроксильным или алкоксиалкильным радикалами придают капрону при крашении в водных растворах прочные зеленовато-желтые флуоресцирующие окраски [610]. Такие же окраски получают при дисперсном крашении гидрофобных волокон алкил-, циклоалкил- и аралкилзамещенными имидами 4-алкиламинонафталевых кислот [611]. Дисперсными красителями ряда гидроксильных, алкоксильных и карбоксизамещенных нафтоиленбензимидазола окрашивают полиэфирные волокна в цвета от зеленовато-желтого до желто-оранжевого [612].

Люминесцентные катионные красители используют для крашения полиакрилонитрильных волокон. Большинство из них имеет четвертичную аммониевую группу и не содержит сульфони- и карбоксильные группы, в присутствии которых свойства катионных красителей теряются из-за образования внутренних солей. Примерами катионных красителей, люминесцирующих в полимерах, являются упоминавшиеся в гл. 8 стироловые красители — катионный розовый 2С и катионный оранжевый Ж.

Из производных нафталевой кислоты для крашения полиакрилонитрильных волокон применяют катионные красители, полученные кватернизацией нафтоиленбензимидазола и его замещенных (см. гл. 7); используют также производные 4-аминонафталимида, у которых алкильный радикал при имидном атоме азота содержит в качестве заместителя диалкиламиногруппу. Эти люминофоры при крашении полиакрилонитрила в кислой среде приобретают катионный характер. К их числу относится, например, желто-зеленый краситель I [613]:

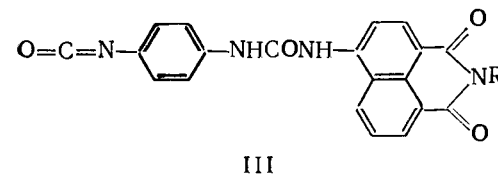


Активные люминесцентные красители для полиамидов, полученные конденсацией алкил- или арилимидов 4-аминонафталевой кислоты с эпихлоргидрином, окрашивают капрон в золотисто-желтый цвет. Крашение, по-видимому, идет через стадию образования соединений с непрочным трехчленным циклом (II):



Интересное наблюдение сделано при попытке отбеливания капрона алкил- и арилимидами 4-ациламинонафталевых кислот. Эти бесцветные при дневном свете люминофоры в условиях крашения капрона в массе придают ему яркую желто-зеленую окраску [614]. Возможно, при этом происходит переаминирование: отщепляющиеся ацильные радикалы ацилируют аминогруппы полиамидного волокна.

Патент [615] предлагает использовать для получения структурно окрашенных флуоресцентных полимеров продукты взаимодействия 4-аминонафталимида или его замещенных по имидному азоту с ароматическими диизоцианатами (III):



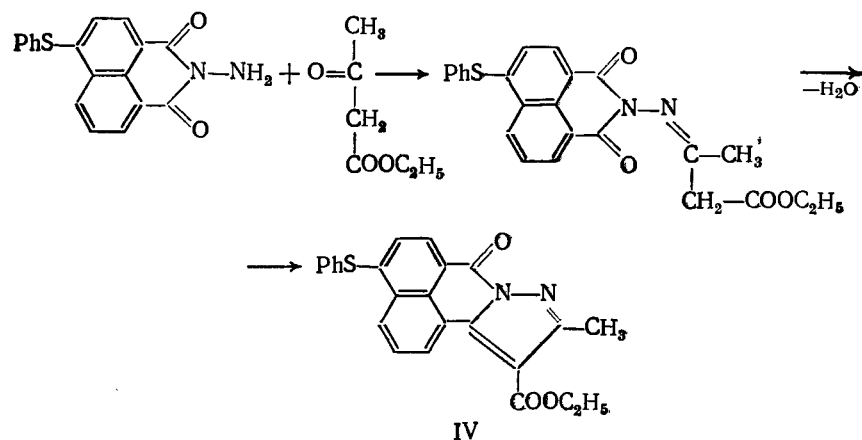
Эти люминофоры реагируют с полиэфирами в присутствии третичных аминов и поверхностно-активных веществ с образованием ярко-желтых флуоресцентных полиуретановых смол.

Желтые флуоресцентные пластмассы можно получить при сополимеризации стирола с производными нафтоиленбензимидазола, содержащими акрилоильную группировку (см. гл. 7).

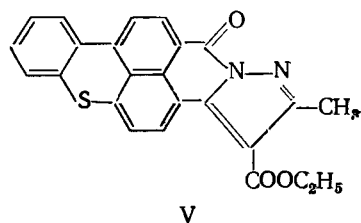
Представляют интерес соединения, родственные по строению нафтоиленбензимидазолам, но в отличие от них содержащие вместо бензимидазольной группировки замещенный пиразольный цикл. В зависимости от характера заместителей в нафталиновом или пиразольном фрагменте их молекул при окрашивании различных полимеров в массе получают окраски от зеленовато-желтой до оранжевой.

В качестве примера люминофоров этой группы в патенте [616] приведен зеленовато-желтый краситель IV, синтезированный конденсацией N-аминоимида 4-фенилтнафталевой кислоты с ацетоуксусным эфиром и последующей

циклизацией полученного соединения в диметилформамиде в присутствии ацетата калия:



Люминесцентные красители, содержащие такую же структурную группировку, но имеющие более сложное строение, получают из N-аминоимидов бензоксантен- или бензотиоксантендикарбоновых кислот при их взаимодействии с карбонильными соединениями и циклизацией образующихся гидразонов. Примером соединений этой группы может служить красный краситель V:

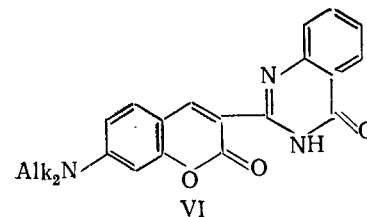


Варьируя заместители в ароматических и гетероциклическом ядрах, получают свето- и термоустойчивые красители от желтого до красного цвета для полистирола, полиметилметакрилата, полиэфигов и поливинилхлорида [617].

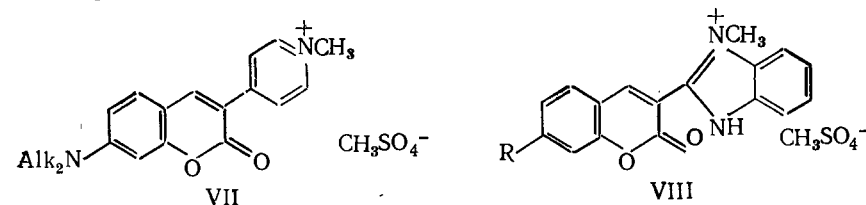
N,N'-Диалкил-(или циклогексил)имиды перилентетракарбоновой кислоты (см. гл. 7) окрашивают полистирол в массе от красновато-желтых до оранжевых цветов (в зависимости от концентрации люминофора). Флуоресцентные окраски обладают наряду с высокой светопрочностью большой яркостью и устойчивостью к химическим воздействиям [618]. Известны N,N'-дигетерилзамещенные диимиды перилентетракарбоновой кислоты — прочные к свету красители для полистирола и поливинилхлорида [619].

Люминесцентные красители разных цветов свечения для полимерных материалов найдены среди производных кумарина. Помимо 3-(бензазолил-2)-7-гидрокси-[620] и 3-(бензазолил-2)-

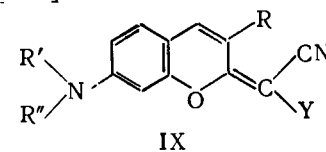
-7-диалкиламинокумаринов [621] — желтых, оранжевых и красных красителей (см. гл. 6), известны аналогичные соединения с другими гетероциклическими остатками в положении 3 кумаринового ядра. Описаны, например, миграционно- и светоустойчивые желтые красители VI для полиэфигов, полистирола, полиакрилатов и некоторых других полимеров [622] и их аналоги, рекомендованные для дисперсного крашения полиэфигов, полиамидов и ацетатов целлюлозы, у которых в гетероцикл вместо карбонильной включена сульфонильная группа [623]:



Красители VII, содержащие кватернизованный пиридиновый цикл, окрашивают в яркие оранжевые тона полиакрилонитрильные волокна [624]. Бензазолилзамещенные кумарина (R — диалкиламиногруппа или азотсодержащий гетероцикл) также могут быть переведены в растворимые в воде четвертичные аммониевые соли путем алкилирования атомов азота азольных циклов алкильными или аралкильными эфирами сильных неорганических или органических кислот. Эти соли, например VIII, окрашивают полиакрилонитрил и сополимеры акрилонитрила в водной кислой среде в желтые и оранжевые цвета. Окраски, как и в случае неалкилированных красителей, обладают большой яркостью и устойчивы к мокрым обработкам [625].



Большая и практически важная группа люминесцентных красителей (IX), близких по строению производным кумарина, описана в патенте [626]:



Авторы патента считают, что лучшими красящими свойствами обладают соединения со структурой, в которой R' и R''

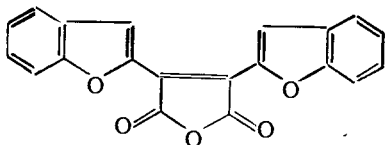
являются C_1-C_4 -алкилами; Y—CN-группой; R—гетероциклическими остатками разного строения—незамещенные или замещенные фурановый или тиофеновый цикл, кватернизованные или некватернизованные бензозолил-2-радикалы и др. Благодаря эффективному взаимодействию находящихся в сопряжении электронодонорного заместителя в положении 7 кумаринового ядра и электроноакцепторных заместителей в положениях 3 и 4, удлинению или, наоборот, укорочению цепи сопряжения в замещающих остатках R, удалось получить широкую цветовую гамму красителей—от желтых до красно-фиолетовых—для окрашивания сложных эфиров целлюлозы, полиамидов, полиэфиров и полиакрилонитрила.

При люминесцентном окрашивании полистирола, полиметилметакрилата [627], полиэфиров [628] и поливинилхлорида [629] эффективным оказалось использование тиоиндигоидов, их смесей друг с другом или с люминесцентными красителями других классов. Комбинируя тиоиндигоидные красители с различными люминофорами и изменяя их соотношение в смесях, можно получить люминесцентные пластмассы различных цветов и оттенков. В некоторых случаях благодаря образованию каскадных композиций удается заменить дорогостоящие люминофоры их смесями с тиоиндигоидными красителями без ущерба для яркости окрасок и интенсивности свечения.

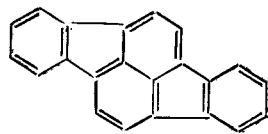
Смесь тиоиндиго яркорозового Ж и тиоиндиго алого К окрашивают полистирол в красный цвет с оранжево-красной люминесценцией. Введением в метилметакрилат в процессе его полимеризации тиоиндиго красного и люминофора красного 2Ж 600 РТ (1-фенил-5-(*n*-метоксифенил)-3-[1,8-нафтоил-1',2'-бензимидазолил-4]-2-пиразолина) получают полимер, окрашенный в оранжево-красный цвет с интенсивной оранжевой люминесценцией [627].

Желто-зеленые, интенсивно флуоресцирующие окраски различных оттенков придают полистиролу и полиметилметакрилату люминофоры, в основе строения которых лежат два сопряженных в положении 3 пиразолиновых цикла (см. гл. 4).

Для крашения гидрофобных волокон и полимеров в массе предложены красители, полученные из дихлормалеинового ангидрида или дихлормалеинимида и различных гетероциклов. В качестве примера в патенте [630] приведен краситель X, придающий полистиролу красновато-желтую, а полиэфирным волокнам—оранжевую, интенсивно флуоресцирующую окраску:



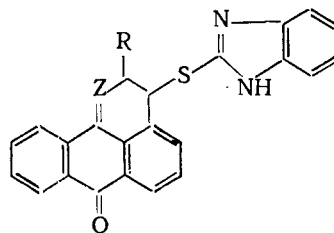
X



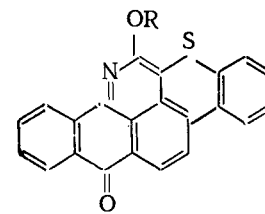
XI

Иногда для люминесцентного крашения используют полициклические углеводороды, антроновые и антрахиноновые красители. Патент [631] предлагает использовать для крашения в массе найлона, полиэтилентерефталата и полиэтилена устойчивые к нагреванию углеводороды, содержащие не менее четырех карбоциклических ядер, из которых по крайней мере три бензольных. Одним из таких соединений является рубицен (XI), дающий ярко-оранжевые окраски при крашении указанных полимеров в массе.

Конденсацией 3-бромбензантрона и 3-бром-2-метокси-1-азабензантрона с 2-меркаптобензимидазолом синтезированы желтые люминесцентные красители (XII, Z=CH, N; R=H, OCH₃), позволяющие получать при экструзионном крашении полиметилметакрилата насыщенные, устойчивые к свету окраски. Эти красители можно использовать также для крашения в массе полистирола, полиэфиров, поливинилхлорида, поликарбонатов и сополимеров акрилонитрила с бутадиеном и стиролом [632, 633]. Группировка азабензантрона лежит в основе молекул полициклических красителей XIII (R=C₁—C₅-Alk), окрашивающих полиакриловые смолы в фиолетовый цвет [634]:

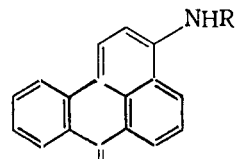


XII

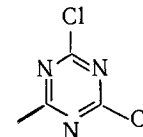
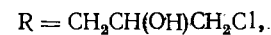


XIII

Для флуоресцентного крашения капрона применяют продукты конденсации 3-аминобензантрона с эпихлоргидрином и цианурхлоридом (XIV). Первый из них окрашивают капрон в красный, второй—в желтый цвет. Их люминесценция в окрашенном полимере значительно сдвинута в сторону длинных волн по сравнению с люминесценцией в толуоле ($\lambda_{\text{макс}}$ желтого красителя в толуоле составляет 510 нм, в капроне 555 нм). [392].

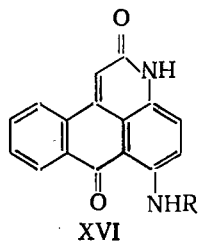
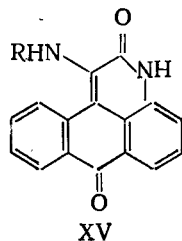


XIV



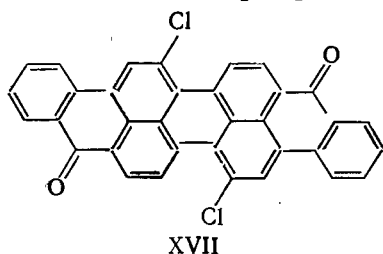
Интенсивно люминесцирующие производные антрапиридона (см. гл. 6) применяют, главным образом, для крашения син-

тетических волокон в процессе формирования. 1- и 6-Амино- и алкиламинозамещенные антрапиридона (XV, XVI; R=H, Alk) дают очень яркие окраски от желтого до красного, а 6-ариламинозамещенные (XVI; R=Ar) — синева-красного и фиолетового цветов [635].

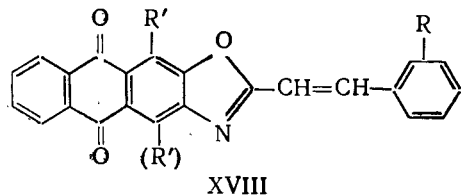


6-Алкиламино-, циклоалкиламино- и арилалкиламинозамещенные N-метилантрапиридона окрашивают акрилонитрилбутадиенстирольные пластинки в розоватые тона с флуоресценцией, причем окраски отличаются большой свето- и термостойкостью [636]. Известны водорастворимые, содержащие сульфогруппы производные антрапиридона, применяемые для крашения полиамидов в растворах [637].

Дихлоризовиолантрон (XVII), обычно служащий кубовым красителем, описан как люминесцентный краситель для полистирола и полиметилметакрилата. Применение дихлоризовиолантрона позволяет придать этим полимерам флуоресцирующие окраски красно-фиолетового цвета [638].



Патент [414] рекомендует для крашения полиэфирной ткани дисперсные люминесцентные красители антрахиноноксазолового ряда (XVIII):



Введением заместителей различного строения в бензольное и особенно в антрахиноновое кольцо можно изменять окраску в

довольно широких областях спектра. Так, при введении в положение 1 (или 4) антрахиноновой группировки аминогруппы (R=H) получают желтые красители, а при одновременном введении амино- и гидроксильной групп в положения 1 и 4 — алые. Крашение полиэфирной ткани ведут в водной ванне в присутствии поверхностно-активных веществ.

Среди окрашиваемых полимеров особое место занимает полиэтилен, требующий применения миграционноустойчивых красителей. Для этой цели пригодны малорастворимые в полиэтилене соединения, чаще всего соли органических оснований [639] или полициклические соединения, такие, как упомянутый выше рубицен [631]. Однако более перспективным оказалось применение композиций, в которых люминофор прочно удерживается полимерной основой, обеспечивая тем самым миграционную устойчивость всей композиции.

В качестве основы для такой композиции служит МТСФ-смола, в которую в процессе ее получения вводятся люминофоры, содержащие первичные аминогруппы. Эти аминогруппы, когда идет поликонденсация, взаимодействуют с компонентами смолы. Одним из таких люминофоров является фенилимид 4-аминонафталевой кислоты, применяемый иногда в смеси с другими, достаточно миграционноустойчивыми люминофорами или нелюминесцентными красителями, например, взятыми в небольших количествах родаминами и фталоцианинами [640, 641].

Окрашивая полимеры органическими люминофорами, можно в ряде случаев ожидать повышения их светостойкости. Люминофоры поглощают из солнечного света УФ-лучи, вызывающие старение полимеров, и излучают менее вредный для них видимый свет [642, 643].

Известно светостабилизирующее влияние люминофоров на полистирол [644], полипропиленовые [643] и полиамидные [645] волокна. При окрашивании полистирола азокрасителями с добавками люминофоров одновременно со светостабилизацией полимера наблюдается повышение светопрозрачности азокрасителей [646]. Повышение устойчивости полиметилметакрилата к УФ-излучению при окрашивании его люминесцентными красителями отмечено в [647].

Иногда люминесцентными красителями окрашивают природные волокна, например шерсть [610, 637], но для этой цели они используются значительно реже.

ОПТИЧЕСКИ ОТБЕЛИВАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Долгое время для устранения естественной желтизны текстильных материалов пользовались их обработкой синими красителями, такими, как ультрамарин или индигокармин. При этом в спектре отражения «подсиненного» материала увеличивается доля синих лучей, но материал приобретает сероватый оттенок.

Белый цвет можно придать ткани химической обработкой, основанной на окислении или восстановлении веществ, обуславливающих ее желтизну. Однако химическое беление всегда в большей или меньшей степени сопровождается повреждением или снижением прочности отбеливаемых волокон. Этого недостатка лишено отбеливание органическими люминофорами (оптическое отбеливание), которое ведется в условиях, аналогичных крашению текстильных материалов обычными красителями.

Оптические отбеливатели можно рассматривать как бесцветные флуоресцентные красители. Поглощая свет в ближней УФ-области, они флуоресцируют в фиолетовой, синей или зеленовато-синей частях видимой области спектра. Оптическое наложение их флуоресценции на желтые лучи, отраженные отбеливаемым материалом, вызывает ощущение необычайной белизны.

Однако при свете ламп накаливания, в котором мало УФ-лучей, эффект белизны, обусловленный оптическими отбеливателями, значительно снижается. Поэтому часто, особенно для натуральных волокон, оптическое отбеливание комбинируют с химическим.

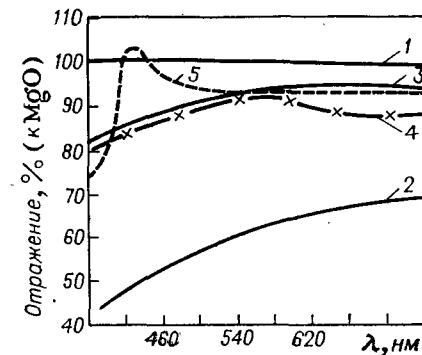
Оптическому отбеливанию подвергают натуральные, искусственные и синтетические волокна, бумагу, пластмассы и различные покрытия.

Беление ведут в массе или погружением в растворы люминофоров. В зависимости от структуры люминофора и характера отбеливаемого материала в растворы вносят соответствующие добавки и выбирают оптимальный режим процесса.

Хлопок и регенерированную целлюлозу отбеливают в условиях субстантивного, а шерсть — кислотного крашения, подбирая люминофоры необходимого строения. Для отбеливания полимерных материалов используют методы, применяемые при крашении. При отделке бумаги люминофоры добавляют в бумажную массу или наносят на поверхность готовой бумаги в виде специально приготовленных отбеливающих композиций.

Отбеливатели, добавляемые в моющие средства и мыло (0,05—0,1%), должны в них хорошо растворяться или диспергироваться, обладать достаточным средством к отбеливаемым материалам, устойчивостью к нагреванию при варке мыла, стирке и глажению белья, а при стирке в присутствии гипохлоритов — к хлору.

Рис. 12. Спектрофотометрические кривые отражения оксида магния (1), хлопчатобумажной ткани — суровой (2), химически отбеленной (3), химически отбеленной и подсиненной (4), химически отбеленной и обработанной оптическими отбеливателями (5).



Синтезу и применению органических люминофоров в качестве оптически отбеливающих веществ посвящен ряд обзорных работ (см., например, [47, т. 5, с. 535; 648, 649]). Некоторые отбеливатели уже упоминались в предыдущих главах. Поэтому мы ограничимся лишь краткими сведениями о наиболее важных из них.

В разных странах эти соединения получили различные названия. В нашей стране их называют *белофорами*, прибавляя к этому названию индексы, характеризующие основные свойства и область применения отбеливателя. Фирма «Сандоз» в Швейцарии называет выпускаемые ею отбеливатели *лейкофорами*, а фирма «Байер» в ФРГ — *бланкофорами*.

Наиболее эффективные отбеливатели с фиолетовой или синей флуоресценцией поглощают свет в области 350—400 нм, причем полосы поглощения падают круто в сторону длинных волн. Стоксов сдвиг у них невелик, а квантовый выход флуоресценции значителен.

Стандартом белизны служит поверхность свежесажженного оксида магния, отражающая практически 100% падающего света. Оптически отбеленная ткань по белизне значительно ближе к оксиду магния, чем ткань после химического беления или обработки синим красителем (рис. 12).

С увеличением концентрации отбеливателя интенсивность флуоресценции и степень белизны отбеленного материала повышается только до определенного предела, после которого она из-за концентрационного тушения может существенно уменьшиться [650]. Выше определенной концентрации проявляется желтоватая окраска самих отбеливателей, которые начинают поглощать световые лучи в синей области спектра, тем самым уменьшая белизну ткани.

Этот предел концентрации зависит от строения применяемого отбеливателя, его квантового выхода, степени дисперсности и растворимости, от природы отбеливаемого материала и, если отбеливаются текстильные материалы, от условий процесса беления — температуры, рН и концентрации раствора.

На эффект белизны большое влияние оказывают оптические характеристики отбеливаемых материалов, степень поглощения и отражения ими падающих лучей, особенно в ближней УФ-области, где возбуждается флуоресценция отбеливателей. Так, в

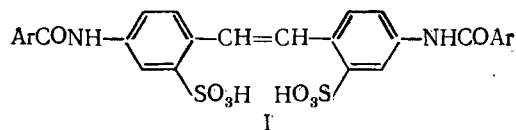
области 325—475 нм наиболее полным отражением обладает хлопок; у вискозы и шерсти отражение в УФ-области значительно меньше, чем в видимой, а синтетические волокна в ней сильно поглощают свет. Скорость фотоокисления некоторых отбеливателей значительно ниже на более светостойком полиэфирном, чем полиамидном волокне, продукты деструкции которого ускоряют процесс разрушения отбеливателя [651].

Большинство оптических отбеливателей — производные стильбена. Наряду с ними для белиения различных материалов получили применение производные кумарина, пиразолина, нафталимида, некоторых бензазолов, главным образом бензоксазола, и др.

Ниже рассмотрены наиболее важные классы оптически отбеливающих веществ.

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИЛЬБЕНА И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ С АРИЛЭТИЛЕНОВОЙ ГРУППИРОВКОЙ

Наиболее эффективные и доступные отбеливатели группы стильбена получены из 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты. Первыми из них стали известны 4,4'-диариламинозамещенные стильбен-2,2'-дисульфокислоты (I):



Эти люминофоры, подобно азокрасителям, содержащим амидные группировки, обладают значительным сродством к целлюлозным материалам, но могут быть использованы и для белиения полиамидных волокон. Повышению отбеливающего эффекта способствует введение в арильный остаток метоксильных групп.

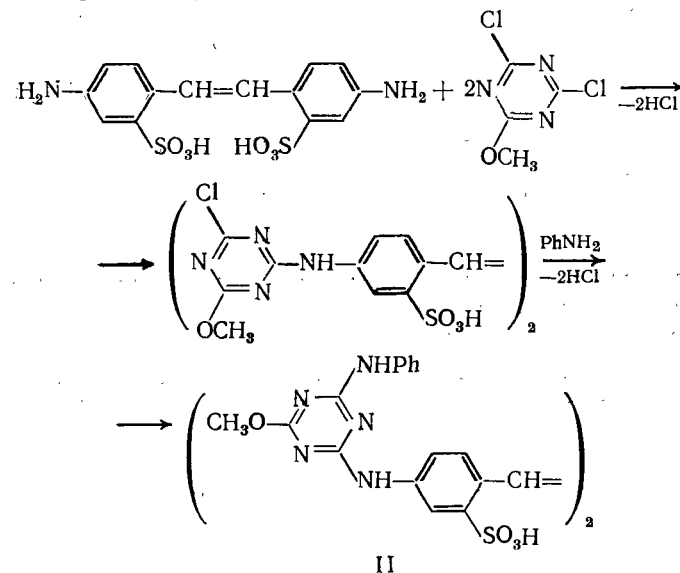
В последние годы для белиения целлюлозных и полиамидных материалов наиболее широко применяют бис(триазилил)замещенные 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты. Эти соединения с интенсивной синей флуоресценцией ($\lambda_{\text{макс}} = 432 \div 442$ нм) обладают значительным сродством к отбеливаемым материалам и хорошими колористическими показателями [652].

Атомы хлора в молекулах цианурхлорида — промежуточного продукта синтеза этих отбеливателей, подвижны и легко взаимодействуют со спиртами, аминами и фенолами, но подвижность их неодинакова. Первый атом хлора легко подвергается алкоголизу и аммонолизу уже при 0 °С, второй и третий — при более высоких температурах.

Часто при получении триазилилпроизводных 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоту конденсируют с цианурхлоридом, а затем последовательно замещают оставшиеся атомы хло-

ра алкокси-, amino- или некоторыми другими группами [653]. Однако в большинстве случаев в реакцию с 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислотой вводят продукты замещения в цианурхлориде одного или двух атомов хлора. Реакционная способность этих соединений зависит от введенных заместителей и уменьшается в следующем порядке: $\text{PhO} > \text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{PhNH} > \text{NH}_2 > \text{CH}_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{N} > \text{OH}$. Соединения, содержащие заместители, расположенные в правой части ряда, реагируют с диаминостильбендисульфокислотой медленнее и при более высокой температуре [47, т. 5, с. 576].

Для конденсации с диаминостильбендисульфокислотой чаще всего используют 2-метокси-, 2-фениламино-, 2-(4-сульфопениламино)- и 2-диметиламинозамещенные 4,6-дихлор-1,3,5-триазина [654]. Последний атом хлора, остающийся после конденсации, замещают взаимодействием с аминами, спиртами и фенолами при температуре ~ 100 °С, например:



Известны аналогичные бис(триазилил)производные 4,4'-диаминотолан-2,2'-дисульфокислоты [655], но они существенного применения не получили.

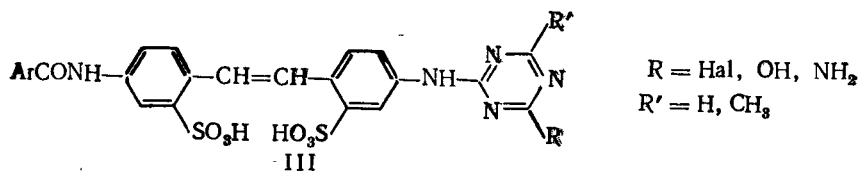
Характер заместителей в триазиновом цикле очень мало сказывается на положении максимумов поглощения и люминесценции, но в ряде случаев существенно влияет на сродство к отбеливаемым материалам, степень белизны и ее устойчивость к различным воздействиям. Наиболее эффективны как отбеливатели соединения, содержащие в триазиновом цикле одновременно алкокси- и фениламиногруппы, алкокси- и сульфопениламиногруппы [656, 657]. Отбеливатели, содержащие фениламиногруппу, обладают повышенным сродством к цел-

люлозе; соединения с остатками алифатических аминов, обычно применяемые для белиния бумажной массы, хлопка и регенерированной целлюлозы, ценны равномерной кроющей способностью; введение алкоксильных групп повышает светопрочность и устойчивость отбеливателей к кислотам [47, т. 5, с. 577].

Если в триазиновом кольце один атом хлора не замещен, оптический отбеливатель обладает свойствами активного красителя и может ковалентно связываться с целлюлозными материалами и полиамидами. Степень достигнутой при этом белизны обычно невелика, но значительно повышается прочность к стирке.

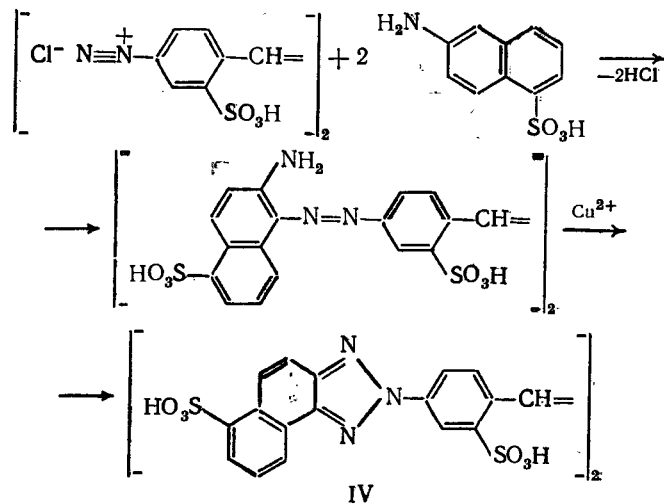
Многие из триазинилпроизводных 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты выпускаются промышленностью в смеси с детергентами [658].

Несимметричные производные диаминостильбендисульфокислоты (III) имеют более длинноволновую флуоресценцию, чем симметричные стильбен-триазиновые отбеливатели и обладают высоким средством к шерсти.

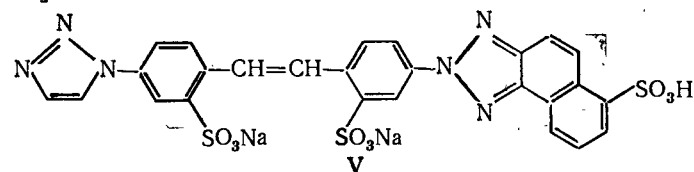


Значительной субстантивностью к хлопку и высокой устойчивостью к хлору обладают растворимые в воде триазилозамещенные стильбен-2,2'-дисульфокислоты.

Примером отбеливателей этой группы может служить соединение IV, полученное из тетразотированной 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты по схеме [659]

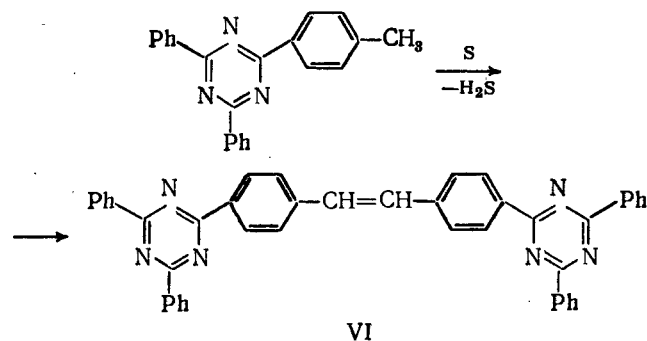


Описаны несимметричные отбеливатели ряда стильбена с триазольными циклами, такие, как V, устойчивые к хлору, отбеливающие хлопок и полиамидные волокна из кислых растворов [660]:

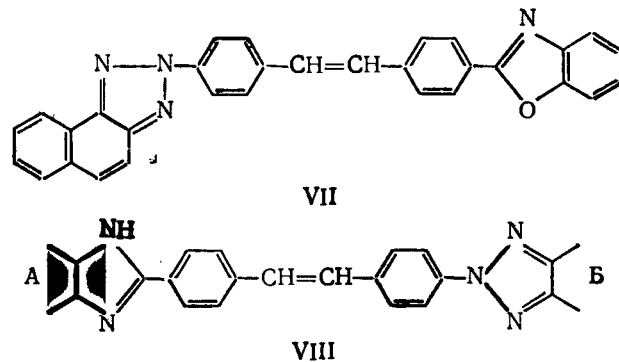


Практический интерес как отбеливатели представляют также 4,4'-дигетерилзамещенные стильбена, не содержащие сульфогрупп.

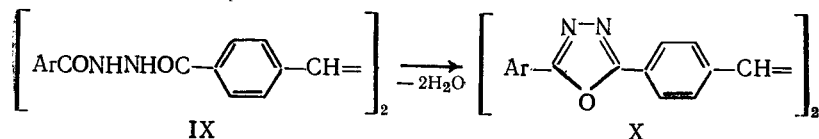
Нагреванием с серой 2,4-дифенил-6-толил-1,3,5-триазина синтезируются 4,4'-триазилозамещенные стильбена (VI), отбеливающие полиамиды, полиэфир и полипропилен в массе [47, т. 5, с. 585]:



Применяемый в черно-белой и цветной фотографии отбеливатель VII содержит наряду с нафто-триазольной группировкой бензоксазолильный радикал [661], а отбеливатель для полиолефинов VIII — имидазольный и триазольный циклы (А и Б — ароматические ядра, замещенные алкил-, алкоксигруппами или галогенами) [662]:

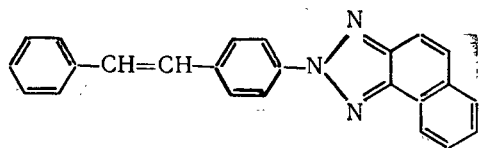


Продукты конденсации дихлораигрида стильбен-4,4'-дикарбоновой кислоты с моногидрамидами ароматических кислот (IX) превращают обычными методами, применяемыми для синтеза 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов (см. гл. 4), в отбеливатели с двумя оксадиазольными циклами (X) [663]:

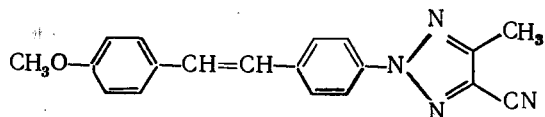


Менее интересны производные стильбена с гетероциклическими заместителями только в одном фенильном радикале. Но и среди них найдены отбеливатели, имеющие промышленное значение.

2-(4-Стильбенил)нафтотриазол (XI) и его замещенные пригодны для отбеливания полиэфирных волокон и пластмасс [664], а отбеливатель XII, содержащий триазольный цикл, замещенный метильной и цианогруппами, рекомендован для белияния нейлона [665].

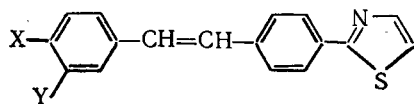


XI



XII

Для отбеливания полиамидов, полиэфиров и целлюлозы применяются тиазолилзамещенные стильбена (XIII; X=Cl, CH₃, COOCH₃, COOH, CONH(CH₂)₃N(CH₃)₂ и др.; Y=H, SO₃Na) [666]:

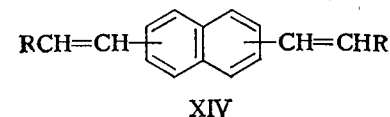


XIII

Описаны оптические отбеливатели — производные 1,4-дистирилбензола, среди них — цианозамещенные, применяющиеся для белияния полиэфирных волокон [667]. Цвет их флуоресценции в значительной мере зависит от положения цианогрупп. 2,2'-Дициано-1,4-дистирилбензол флуоресцирует с красноватым, а его 4,4'-изомер — с зеленоватым оттенком [47, т. 5, с. 563].

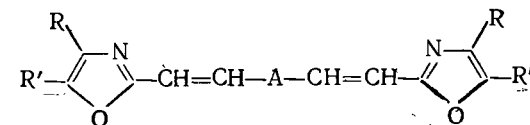
Растворимые в воде производные 1,4-дистирилбензола с солеобразующими группами используют как отбеливатели для хлопка, бумаги, шерсти, шелка, полиамидов и полиэфиров [668].

В качестве оптически отбеливающих веществ предложена большая группа диарил- и дигетерилзамещенных 1,5- и 2,6-дивинилнафталинов (XIV; R=Ph, Ph-C₆H₄, 1,2,3-триазаолил, пиридил и др.) [669]:



XIV

Для отбеливания синтетических волокон и пластмасс предложены соединения XV, содержащие два замещенных оксазольных цикла (R, R'=H, Alk, Ar), связанных различными мостиковыми группировками [670]:

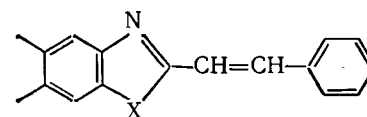


XV

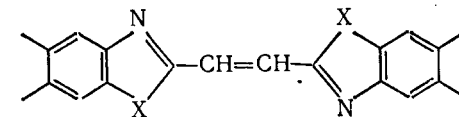
Роль мостиковых группировок А играет *n*-фениленовый радикал или пятичленные гетероциклы (фуран, тиофен, 1,3,4-оксадиазол), замещенные в положениях 2 и 5.

СОЕДИНЕНИЯ С БЕНЗАЗОЛЬНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Существенный интерес как отбеливатели представляют гетероциклические аналоги стильбена, у которых азолильные группировки конденсированы с ароматическими ядрами. К этим термостойким и во многих случаях светопрочным отбеливателям относятся соединения XVI и XVII, представляющие собой моно- и дигетерилзамещенные этилена (X=O, NH, NR):



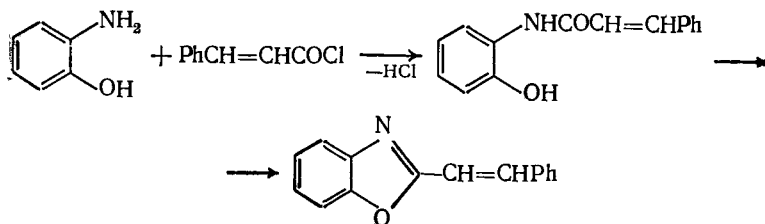
XVI



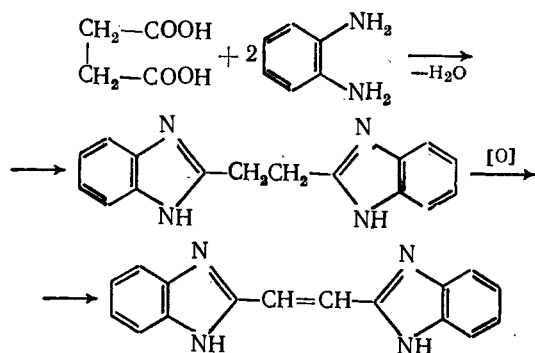
XVII

Первые из них, служащие отбеливателями для полиамидов, полиэфиров и ацетилцеллюлозы, обычно получают дегидратацией *o*-гидроксид- или *o*-аминоариллидов коричной кислоты, которые в свою очередь могут быть синтезированы из коричной кислоты или ее производных (хлорагидрида, эфира и

др.) конденсацией с *o*-аминофенолами или *o*-диаминами. Например:

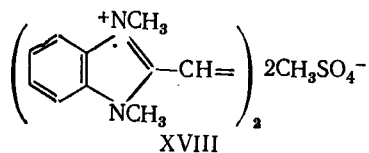


Синтез соединений XVII может быть осуществлен по аналогичной схеме — конденсацией фумаровой или маленной кислоты с *o*-аминофенолами или *o*-диаминами и последующей циклодегидратацией *o*-гидрокси- и *o*-аминоариллидов, но чаще в качестве исходного продукта используют янтарную кислоту. Полученные из нее бис(бензозолил)этаны действием различных окислителей, например пероксида водорода [671], превращают в производные этилена:



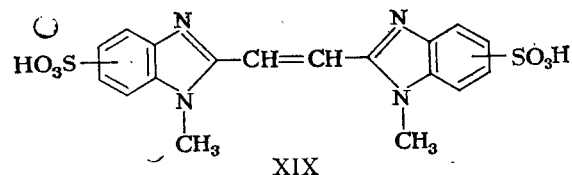
Из бисгетерилэтиленов наиболее важны бензоксазолилзамещенные, предложенные для беления синтетических волокон при их формовании и различных пластмасс в процессе переработки.

Бисбензимидазолилэтилены, содержащие в гетероцикле иминогруппы с незамещенными атомами водорода, растворимы в щелочах с образованием субстантивных к хлопку солей [672]; при замещении атомов водорода алкилами образуются дисперсные отбеливатели, а при их последующей кватернизации действием диметилсульфата получают водорастворимые люминофоры, такие, как XVIII, применяемые для беления полиакрилонитрильных волокон [648, с. 34]:



Продукты сульфирования тех же соединений, например XIX, растворимы в воде и благодаря значительной субстантив-

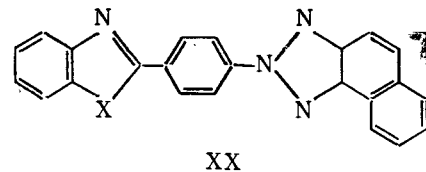
ности используются для беления целлюлозных материалов [673]:



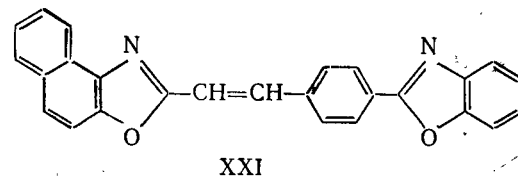
Применяя вместо коричной и этилендикарбоновой кислот другие моно- и дикарбоновые кислоты, можно получить гетерилсодержащие оптические отбеливатели различного строения, существенно различающиеся по оптическим характеристикам. Заметный батохромный сдвиг в спектре поглощения наблюдается при замещении бензольного ядра в бензозольной группировке нафталиновым или при введении в *para*-положение стирильного радикала соединений XVI электронодонорных заместителей, таких, как метокси группа.

Спектры бисбензоксазолов мало отличаются от спектров бисбензимидазолов. Так, максимумы поглощения растворов дибензоксазолил- и дибензимидазолилэтиленов в ДМФ лежат соответственно при 355 и 362 нм [47, т. 5, с. 621, 640].

Соединения с арилтриазольной группировкой (XX), синтезированные из *n*-аминофенилзамещенных бензоксазола, бензотриазола и бензимидазола (X=O, S, NH), применяются в качестве дисперсных отбеливателей для синтетических волокон [674].



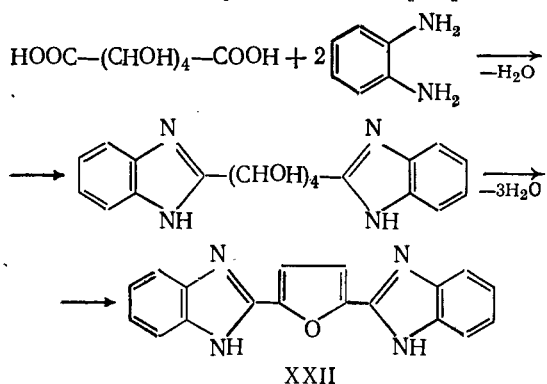
Отбеливатель несимметричного строения с более длинной цепью сопряженных связей между гетероциклами (XXI) можно синтезировать конденсацией 2-метилнафтоксазола с *n*-бензоксазолилзамещенным бензойного альдегида:



Эффективными отбеливателями для многих пластмасс и синтетических волокон оказались 2,5-бис(бензозолил-2)тиофены и их фурановые аналоги.

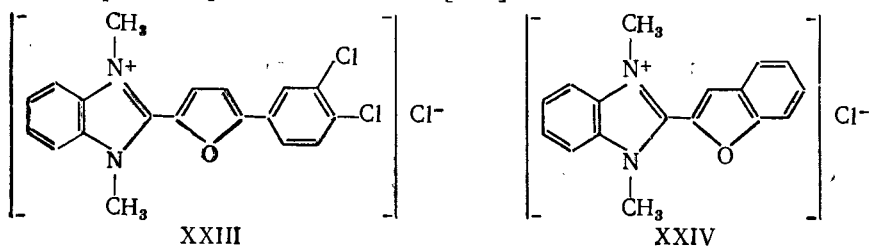
Наряду с обычными методами их синтеза из соответствующих 2,5-дикарбоновых кислот используют методы, в которых исходными продуктами слу-

жат соединения, не содержащие тиофенового или фуранового цикла. Так, соединение XXII можно получить в одну технологическую стадию из тетрагидроксиадипиновой кислоты и о-феилендиамин [675]:

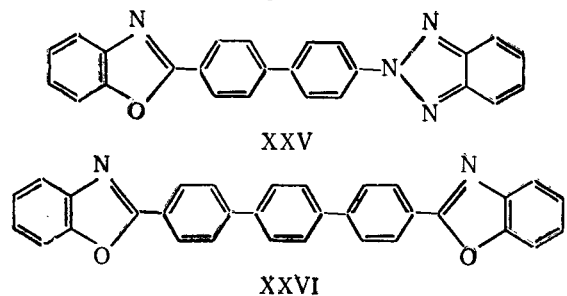


Среди люминофоров, полученных из фуран-2, тиофен-2-карбоновых кислот и их замещенных, известны дисперсные отбеливатели для полиэфигов и соединения, применяемые для белиения полиэтилена и поливинилхлорида, различных синтетических волокон в процессе их формования [676, 677].

Водорастворимые соли XXIII и XXIV и их замещенные в ароматических ядрах предложены в качестве отбеливателей полиакрилонитрильных волокон [678].

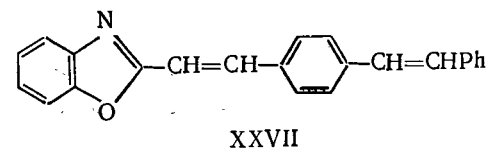


В числе оптических отбеливателей с бензасольными группировками — различные дигетерилзамещенные бифенила [679] и паратерфенила [680], например XXV и XXVI:

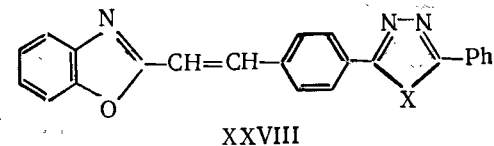


Описаны также дигетерил-, в том числе дибензоксазолил-, замещенные нафталина [681] и толана [682].

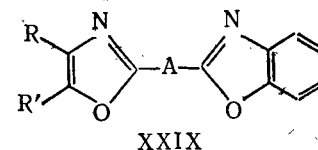
Конденсацией 2-метилбензоксазола со стилибен-4-альдегидом получен отбеливатель для литых изделий из пластмасс и гидрофобных текстильных материалов (XXVII) [683].



Близкие по строению, но содержащие вместо одной из этиленовых групп 1,3,4-оксадиазольный или 1,3,4-триадиазольный цикл, соединения XXVIII (X=O, S) рекомендованы для отбеливания различных текстильных материалов [684]:



Бензоксазолилный и оксазолилный радикалы, связанные этиленовым мостиком [685] или двухвалентными остатками бифенила, нафталина [686], пиридина [687], содержат люминофоры XXIX (R и R' = H, фенил, нафтил; А — мостиковая группировка), рекомендованные для отбеливания целлюлозы, шерсти, ацетатного шелка и полимерных материалов:

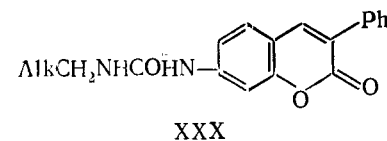


ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА И КАРБОСТИРИЛА

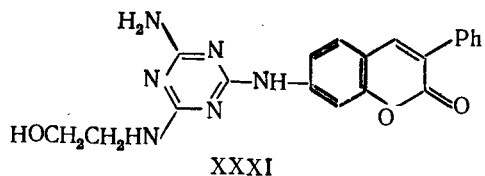
Производные кумарина применяют для белиения шерсти, искусственных и синтетических волокон. Несмотря на низкую светопрочность, они благодаря придаваемой ими белизне и чистоте оттенков получили широкое распространение.

Наиболее важны 3-арилкумарины, содержащие в положении 7 ациламиногруппу или гетероцикл с двумя или тремя атомами азота. Промежуточным продуктом синтеза большинства из них является 3-фенил-7-аминокумарин (см. гл. 6).

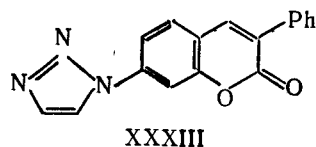
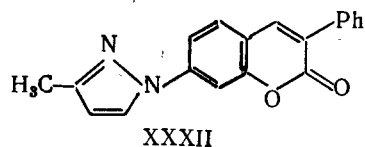
Из 3-фенил-7-аминокумаринов можно отметить соединения XXX, используемые для отбеливания фотобумаг [688]:



Часто вместо обычных ацилирующих агентов используют amino- или алкокси-4,6-дихлортриазины [689]. Примером получаемых при этом веществ может служить отбеливатель ацетилцеллюлозы XXXI:

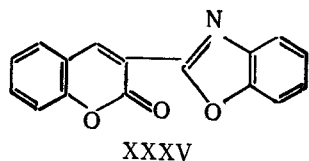
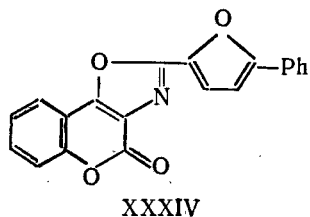


3-Фенил-7-гетерилкумарины часто содержат пиразольный (XXXII) [690] или триазольный (XXXIII) [691] цикл:

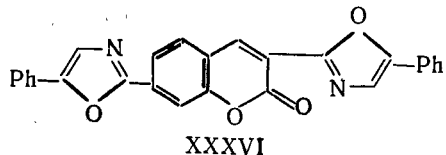


Для отбеливания полиакрилонитрила, нейлона и некоторых других волокон предложены светостойкие устойчивые к хлору отбеливатели, содержащие одновременно оба эти цикла — триазольный в положении 3 и замещенный пиразольный в положении 7 молекулы кумарина [692].

Известны отбеливатели кумаринового ряда, содержащие в положении 3 или аннелированные в положениях 3 и 4 оксазольные циклы, которые в свою очередь могут быть замещены ароматическими или гетероароматическими остатками [693, 694]:

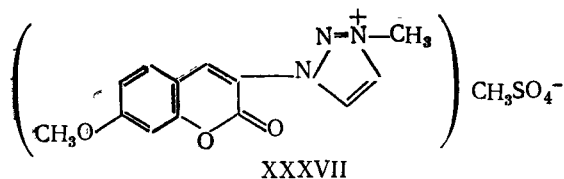


В патенте [695] среди других производных кумарина описан отбеливатель, у которого в положениях 3 и 7 кумаринового фрагмента находятся фенилоксазольные группировки:

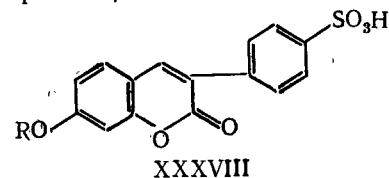


Практическое значение приобрели некоторые 3-гетерил-7-алкоксикумарины. Можно отметить соль аммониевого типа

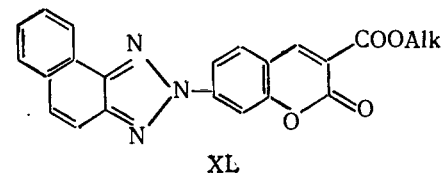
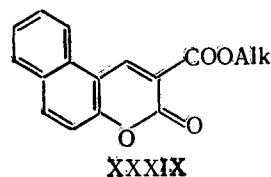
(XXXVII), полученную обработкой 3-триазолилзамещенного 7-метоксикумарина диметилсульфатом — эффективный отбеливатель для волокон из полиакрилонитрила [696].



Для отбеливания полиамидных волокон применяют водорастворимые сульфопроизводные 3-фенил-7-гидрокси- или 3-фенил-7-алкоксикумаринов (XXXVIII; R=H, Alk) [697].



Некоторые синтетические волокна отбеливают эфирами 5,6-бензокумарин- и 7-нафтотриазолилкумарин-3-карбоновых кислот (XXXIX, XL) [698].



3-Фенил-7-диалкиламинокарбостирилы (см. гл. 6) являются азотсодержащими аналогами отбеливателей кумаринового ряда, но обладают более длинноволновой флуоресценцией, чем соответствующие кумарины; их применяют для отбеливания шерсти, полиамидов, ацетилцеллюлозы и поливинилхлорида [699].

ОТБЕЛИВАТЕЛИ 2-ПИРАЗОЛИНОВОГО РЯДА

Эти соединения, обладающие интенсивной голубой флуоресценцией, обычно представляют собой замещенные 1,3-ди- или 1,3,5-трифенил-2-пиразолинов (см. гл. 4). Заместителем в 3-фенильном радикале почти всегда служит атом хлора в *пара*-положении к гетероциклу. Лишь в редких случаях в этом радикале отсутствует заместитель или введены другие атомные группировки, например *n*-ацетиламиногруппа [700, 701].

1-Фенильный радикал всегда содержит в *мета*- или *пара*-положении к гетероциклу какой-либо электроакцепторный заместитель — хлор, карбокси- [237], карбоалкокси- [702], сульфо- [703], сульфоалкильную [700], сульфамидную группы

ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛИМИДА

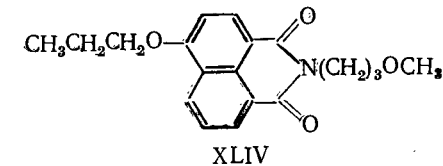
В последние годы большое внимание привлекают к себе оптические отбеливатели — производные нафталимида [717, с. 19].

Большинство из них содержит в положении 4 нафталимида алкоксигруппы. Иногда кроме положения 4 алкоксигруппы вводят и в другие положения или замещают их гидроксигруппами, ациламино-, феноксигруппами, алкилированной или арилированной меркаптогруппой.

Атом водорода иминогруппы в редких случаях незамещен; обычно вместо него вводят алкильные или алкоксильные группы, алициклические радикалы, ациламиногруппу, иногда алкилы, содержащиеся в качестве заместителей диалкиламиногруппу или сложноэфирную группировку, гидроксигруппы или алкоксигруппы, гетероциклические радикалы.

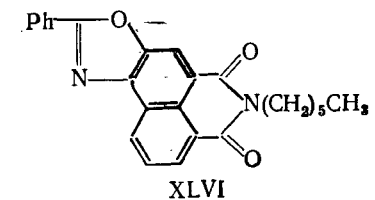
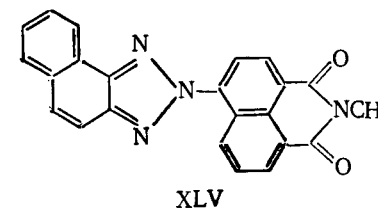
Предложено [482] применять в качестве оптических отбеливателей для синтетических волокон имиды 4,5-диметокси-нафталевой кислоты, в молекулах которых *n*-пропильный радикал замещен остатками морфолина, пиперидина или пиперазина, и четвертичные соли, образующиеся при их обработке диметилсульфатом.

Примером соединений, рекомендуемых для отбеливания полиэфирного волокна, может служить люминофор XLIV [718]:

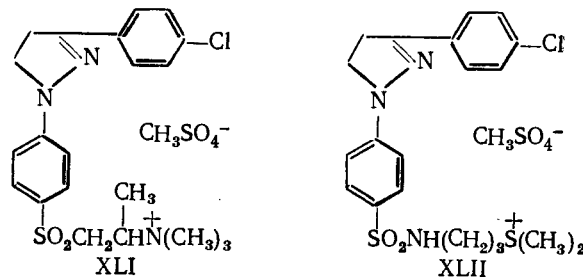


Для отбеливания нейлона может быть использован метил-имид 4-метокси-6-сульфонафталевой кислоты [719]. В патенте [720] для отбеливания различных синтетических волокон предложена композиция, состоящая из алкилимидов 4-алкокси- и 4-алкилмеркаптонафталевых кислот.

Описаны производные нафталимида с гетероциклическими заместителями в нафталиновом ядре [721] и соединения, у которых это ядро конденсировано с гетероциклом [722], например XLV и XLVI, рекомендованные для отбеливания натуральных и синтетических волокон, бумаги и кожи:

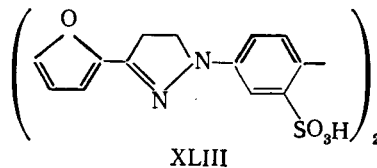


[704]. Часто алкильный радикал, замещающий водород сульфамидной [705], сульфоалкильной [706] или карбоалкоксигруппы [707], в свою очередь содержит третичную аминогруппу [708] или алкилмеркаптогруппу [709], благодаря которым оптические отбеливатели могут быть превращены в соли (например, XLI и XLII), предложенные для отбеливания полиакрилонитрила:



Иногда отбеливатели имеют наряду с ароматическими заместителями в положениях 1, 3 или 1, 3, 5 алкильные [256] или сульфоалкильные [710] группы в положении 4 пиразолинового цикла.

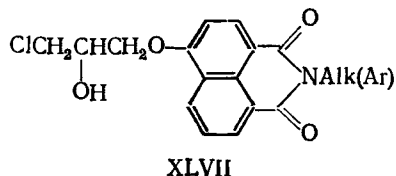
Соединения XLIII служат примером отбеливателей, имеющих фрагменты молекул производных пиразолина и стильбена; их применяют для отбеливания целлюлозных и полиамидных волокон [711].



Помимо использования ди- и триарилпиразолинов в качестве отбеливателей для различных синтетических материалов многие из них, содержащие солеобразующие группы основного или кислотного характера, применяют для отбеливания шерсти [712], [713]. 1-(*n*-Карбоксифенил)-3-(*n*-хлорфенил)-2-пиразолин добавляют в мыло [33, т. 11, с. 688].

Оптические отбеливатели пиразолинового ряда мало устойчивы к окисляющим агентам. При облучении УФ-светом спиртовых растворов 1,3,5-трифенилпиразолина и его замещенных в *para*-положении 3-фенильного радикала в присутствии кислорода воздуха наблюдается фотохимическое окисление с образованием соответствующих производных пиразола [714]. Устойчивость производных 1,3-дифенил-2-пиразолина к дневному свету в диметилформамиде и на синтетических волокнах в значительной мере зависит от заместителей в *N*-фенильном радикале и повышается при введении в *para*-положение этого радикала атомов хлора [715, 716]

Продукты алкилирования N-замещенных иминов 3- и 4-гидрокси-нафталиновых кислот (XLVII) эпихлоргидрином могут служить активными отбеливателями для полиамидов [723]:



Наш обзор далеко не исчерпывает всего многообразия соединений, предложенных в качестве оптических отбеливателей; число их непрерывно и быстро растет.

ГЛАВА 11

ОРГАНИЧЕСКИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ

Органические люминофоры, способные испускать свет под влиянием ионизирующих излучений, могут применяться в качестве сцинтилляторов. Под действием ионизирующих частиц в них возникают кратковременные вспышки — сцинтилляции.

Сцинтилляция — акт радиолуминесценции, механизм которой состоит из следующих этапов: 1) потеря энергии быстрой заряженной частицей в сцинтилляторе на возбуждение атомов и молекул и на образование вторичных свободных электронов, в свою очередь вызывающих ионизацию и возбуждение; 2) передача энергии от возбужденных или ионизированных частиц к непосредственно высвечивающим центрам (молекулам, ионам или более сложным комплексам); 3) испускание света сцинтилляции высвечивающим центром.

Сцинтилляторами могут быть люминесцентные органические или неорганические вещества. Но не всякий люминофор (или его раствор) является сцинтиллятором. При использовании в качестве сцинтилляторов жидких или твердых растворов органических люминофоров необходимо, чтобы растворитель обеспечивал эффективную передачу энергии возбуждения к центрам свечения.

Сцинтилляторы применяют в сцинтилляционных счетчиках для детектирования излучений. Счетчик состоит из сцинтиллятора (сцинтилляционного детектора), приемника (обычно фотоумножителя, преобразующего свет сцинтилляции в электрический импульс) и электронного устройства, регистрирующего эти импульсы. По числу зарегистрированных импульсов можно определить плотность потока ионизирующего излучения, по их величине — энергию частицы.

Требования к сцинтилляторам в зависимости от решаемой с их помощью физической задачи различны. Измерение малых потоков излучения требует сцинтилляторов большой площади или объема, возможно более прозрачных к собственному излучению. При измерении мало поглощаемого (косвенно ионизирующего) излучения необходимо, чтобы сцинтиллятор сильно поглощал падающее излучение и имел большой объем. Для измерения мощных потоков излучения, использования для «метки времени» (момента прохождения частицы) необходимы сцинтилляторы с возможно меньшим временем высвечивания. В ряде случаев нужны селективные сцинтилляторы, т. е. позволяющие раздельно регистрировать два (или больше) вида излучений. Во всех случаях желательны сцинтилляторы с возможно большей сцинтилляционной эффективностью*. Высокая сцинтилляционная эффективность облегчает, например, регистрацию излучения малой энергии на фоне шумов фотоумножителя.

Механизм сцинтилляционных процессов, устройство и работа сцинтилляционных счетчиков и фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) подробно описаны в ряде монографий и статей [например, 724, 725].

Органические сцинтилляторы применяют в виде монокристаллов, растворов люминофоров в органических растворителях (жидкие сцинтилляторы) и твердых растворов в пластмассах (пластмассовые сцинтилляторы). Они менее эффективны, чем неорганические сцинтилляторы, при регистрации γ -лучей и тяжелых частиц, имеют меньшие амплитуды импульсов и худшее энергетическое разрешение. В то же время их важным достоинством является малое время высвечивания ($\sim 10^{-9}$ с) по сравнению с наблюдаемым у неорганических ($\sim 10^{-8}$ и более секунд). Органические сцинтилляторы обладают большой прозрачностью для собственной флуоресценции, длина волны их излучения лежит вблизи максимума кривой спектральной чувствительности наиболее широко применяемых ФЭУ. Благодаря этому объем сцинтиллятора может быть большим.

Все это обуславливает важное значение, которое приобрели органические сцинтилляторы в ядерных и космических исследованиях, в геологических поисках, в биологии, медицине и в других областях науки и техники. При их помощи удается решать ряд важных задач, к числу которых прежде всего относится регистрация β -частиц низких энергий. Вследствие большого содержания атомов водорода они эффективно регистрируют быстрые нейтроны, которые выбивают из них протоны, вызывающие затем световые вспышки. При введении в сцинтилляторы некоторых элементарноорганических добавок падающие на них медленные нейтроны могут вызывать ядерные реакции, также сопровождающиеся сцинтилляциями.

* Сцинтилляционной эффективностью называется отношение энергии сцинтилляции к энергии возбуждавшей ее частицы.

Органические сцинтилляторы позволяют измерять времена распада нестабильных частиц и исследовать излучения короткоживущих ядерных изотопов. Их можно использовать, хотя и с меньшей эффективностью, чем неорганические, для регистрации α -частиц, тяжелых ионов, рентгеновских и γ -лучей.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ

Кристаллические сцинтилляторы обычно применяют в виде специально выращенных монокристаллов. Их основными техническими характеристиками, как и других органических сцинтилляторов, являются наряду со световыходом (сцинтилляционной эффективностью) время высвечивания, спектр флуоресценции и прозрачность к собственному излучению. При определении возможности практического использования органических кристаллов в качестве сцинтилляторов очень важна их доступность, легкость очистки от тушащих примесей и легкость превращения в монокристаллы. Общий метод выращивания монокристаллов заключается в медленном, обычно направленном, охлаждении расплава.

Монокристаллы антрацена обладают высоким световыходом и часто служат эталоном при определении световыхода органических сцинтилляторов. Максимум их спектра испускания лежит при 434 нм — в области максимальной чувствительности большинства ФЭУ*; время высвечивания $3 \cdot 10^{-8}$ с [725, с. 245]. Однако существенным недостатком является легкость химических превращений антрацена, вследствие чего на поверхности монокристаллов, особенно при экспозиции на свету, образуются различные продукты, в том числе антрахинон, отрицательно влияющие на световыход и другие параметры сцинтилляторов.

В ряде работ показано, что кристаллы антрацена обладают интересным свойством: их сцинтилляционная эффективность зависит от направления движения возбуждающей частицы относительно кристаллографических осей. Предприняты попытки использовать это свойство для преимущественной регистрации частиц определенного направления [727].

По данным [726], где исследована сцинтилляционная эффективность монокристаллов, выращенных из тщательно очищенных 55 органических веществ, *n*-квинквифенил, *n*-сексифенил, тетрацен, 1,2-бензантрацен, 1,2,5,6-добензантрацен, пицен, коронен и бензо[ghi]перилен превосходят антрацен по световыходу. Большим световыходом, хотя и меньшим, чем у монокристаллов антрацена, обладают монокристаллы 1,2-диарилзамещенных этилена, *n*-терфенила и *n*-кватерфенила, некоторых 2,5-диарилзамещенных оксазола, дифениленоксида, карбазола, пирена и других соединений.

Практическое применение в сцинтилляционной технике наряду с монокристаллами антрацена нашли монокристаллы

* Здесь и далее максимумы люминесценции кристаллических сцинтилляторов приведены по данным [726].

транс-стильбена, толана и в меньшей степени *n*-терфенила, *n*-кватерфенила и 1,4-дифенилбутадиена.

Из них наиболее важны монокристаллы *транс*-стильбена ($\lambda_{\text{макс}}=384$ нм). Световыход исследованных образцов колеблется в довольно широких пределах и составляет 62% [728], 74—78% [729] по отношению к монокристаллам антрацена. Высокий световыход у них сочетается с более коротким, чем у антрацена, временем высвечивания ($4 \cdot 10^{-9}$ ÷ $8,2 \cdot 10^{-9}$ с [725, с. 254]) и большей прозрачностью, благодаря которой поглощение собственного излучения невелико; *транс*-стильбен доступен, из него легко могут быть выращены монокристаллы.

Кривая затухания сцинтилляцией *транс*-стильбена состоит из двух компонент разной длительности. При этом относительные интенсивности компонент различны для легких (электроны) и тяжелых (α -частицы, протоны) частиц. Этот эффект позволяет использовать монокристаллы *транс*-стильбена для отдельной регистрации γ -излучения (по вторичным электронам) и быстрых нейтронов (по протонам отдачи).

В нашей стране за стандарт световыхода сцинтилляторов принят световыход детектора на основе стильбена. Выбор продиктован высокой устойчивостью стильбена при хранении в нормальных условиях.

Монокристаллы толана ($\lambda_{\text{макс}}=402$ нм) как сцинтилляторы применяют реже, чем монокристаллы *транс*-стильбена. Они менее доступны, более чувствительны к тушащему действию примесей и по сцинтилляционным характеристикам не имеют существенных преимуществ перед монокристаллами стильбена.

n-Терфенил ($\lambda_{\text{макс}}=391$ нм), *n*-кватерфенил (437 нм) и 1,4-дифенилбутадиеп (463 нм) как кристаллические сцинтилляторы находят лишь ограниченное применение и используются для специальных целей. Световыход монокристаллов *n*-терфенила относительно световыхода монокристаллов антрацена 65% [730], *n*-кватерфенила и 1,4-дифенилбутадиена — 85% [726]. Кристаллический порошок *n*-кватерфенила служит смесителем спектров в газовых сцинтилляционных счетчиках [731].

Нафталин в монокристаллах малоэффективен как сцинтиллятор, но смешанные монокристаллы нафталина с антраценом при содержании 0,1% антрацена не уступают по световыходу монокристаллам чистого антрацена [732]. Монокристаллы, выращенные из нафталина с добавками 1-фенил-2-(4-бифенилил)-, 1,2-ди-(1-нафтил)- или 1,2-ди-(2-нафтил)замещенных этилена (0,1—0,5%), имеют световыход в 1,5 раза выше, чем у монокристаллов *транс*-стильбена [733].

Специально проведенные исследования смешанных монокристаллов позволили установить наличие миграции энергии возбуждения к люминофору с более длинноволновым излучением, например от нафталина к антрацену [725, с. 257].

Органические сцинтилляционные кристаллы используют главным образом для регистрации и спектрометрии электронов.

Преимуществом здесь обладает антрацен благодаря большому световыходу. *транс*-Стильбен применяют также для отдельной регистрации быстрых нейтронов и γ -излучения.

ЖИДКИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ

Световыход жидких сцинтилляторов ниже, чем у лучших кристаллических сцинтилляторов, но тем не менее достигает 60—70 и более процентов от световыхода монокристаллов антрацена. Жидкие сцинтилляторы имеют ряд достоинств, позволяющих применять их для различных целей и в ряде случаев там, где кристаллические оказываются непригодными.

Лучшие жидкие сцинтилляторы обладают коротким временем высвечивания — $(3 \div 5) \cdot 10^{-9}$ с [734, с. 53] и меньше; у них выше прозрачность к собственному излучению, чем у кристаллических и пластмассовых; их можно применять в сколь угодно больших объемах, им легко придать любую форму в зависимости от формы детектора; источник излучения можно ввести внутрь сцинтиллятора. В процессе работы с ними путем введения соответствующих люминофоров, уменьшения или увеличения концентрации последних можно существенно изменять свойства сцинтиллятора.

Жидкие сцинтилляторы проще в изготовлении, чем кристаллические и пластмассовые. Стоимость сцинтилляционных растворов определяется ценой растворителя (основы) и люминофоров (активирующих добавок). Их применяют при детектировании α -, β -частиц, γ - и нейтронных излучений, при определении ^{14}C и трития в различных, в том числе биологических, объектах. С помощью жидких сцинтилляторов в ряде случаев можно проводить измерения малой γ -активности животных организмов. Возможность создания больших поверхностей жидких сцинтилляторов имеет важное значение при исследовании космических излучений. Жидкие сцинтилляторы применяют в дозиметрии γ -излучений и в отдельной дозиметрии γ - и нейтронного излучений.

Подбор компонентов, позволяющий получать эффективные жидкие сцинтилляторы, часто представляет собой довольно сложную задачу. Между основой и добавкой не должно быть химического взаимодействия; они должны быть химически устойчивы в атмосферных условиях и под действием радиоактивных излучений. Растворители, применяемые в качестве сцинтилляционных основ, должны быть прозрачными к излучению растворенных в них люминофоров, хорошими переносчиками энергии, по возможности менее токсичными и огнеопасными. Активирующие добавки наряду с высокой эффективностью и доступностью должны хорошо растворяться, возникающее концентрационное тушение не должно быть большим. Очень важно, чтобы квантовый выход фотolumинесценции добавки в данном растворителе был высоким и чтобы максимум люминесценции раствора соответствовал параметрам ФЭУ.

Растворитель, поглощая энергию падающего на сцинтиллятор излучения, передает ее активирующей добавке. Световыход увеличивается с повышением концентрации добавки, но до определенного предела (обычно 3—10 г/л) вследствие концентрационного тушения.

Многочисленные исследования показали, что эффективность добавок определяется в первую очередь их химическим строением, и позволили установить некоторые закономерности, связывающие структуру молекул добавок со световыходом жидких сцинтилляторов.

В большинстве случаев как активирующие добавки эффективны соединения с развитой системой сопряженных связей, обладающие высоким квантовым выходом фотolumинесценции (при условии их соответствия оптическим параметрам применяемых ФЭУ). Введение в молекулы добавок серосодержащих гетероциклов — тиофеновой, тиазольной, 1,3,4-тиадиазольной и бензтиазольной группировок — приводит к снижению световыхода сцинтиллятора. Отрицательное влияние на световыход оказывает и введение атомов брома, иода, нитрогруппы и фенольного гидроксила.

Интересно, что между световыходом люминофоров в кристаллическом состоянии и в растворах нет соответствия. Антрацен как активирующая добавка в жидких сцинтилляторах мало эффективен; его растворы в обычных сцинтилляционных растворителях по световыходу намного уступают растворам *n*-терфенала.

Лучшими активаторами для жидких сцинтилляторов являются полифенильные углеводороды (в частности, *n*-терфенил), 2,5-диарилноксазолы, 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолы и 1,3,5-трифенил-2-пиразолины. Имеются данные о высокой сцинтилляционной эффективности растворов 2,5-дифенилзамещенных фурана и пиррола, 2-фенилиндола и 2-фенилбензоксазола, 4-циано-*n*-терфенила [735] и многих других соединений. Ниже приведены данные о световыходе $I_{\text{сц}}$ толуольных растворов некоторых из них, получивших широкое применение в сцинтилляционной технике [725, с. 286—289] ($I_{\text{сц}}$ дан относительно РРО в толуоле 3 г/л; c_0 — оптимальная концентрация; $\bar{\lambda}$ — максимум технического спектра люминесценции, соответствующего данному объему сцинтиллятора):

	$I_{\text{сц}}$	c_0	$\bar{\lambda}$, нм
<i>n</i> -Терфенил	100	8*	360
2,5-Дифенилноксазол (РРО)	101	4	394
2-Фенил-5-(4-бифенилил)- 1,3,4-оксадиазол (РВД)	128	10	388
2-(4-Бифенилил)-5-фенил- ноксазол (ВРО)	118	8	420
2-(1-Нафтил)-5-фенилнокса- зол (α НРО)	93	4	432
1,3,5-Трифенил-2-пиразолини	88	6,5	460

* Предел растворимости.

При оптимальных концентрациях растворов наиболее эффективны полифенильные углеводороды, но они мало растворимы в обычных сцинтилляционных растворителях, причем растворимость быстро падает с увеличением числа ароматических ядер. Насыщенный раствор *n*-терфенила в толуоле при 25 °С содержит 8 г/л, а *n*-кватерфенила — 0,2 г/л [725, с. 289, 291].

Значительно лучше растворимы производные оксазола и 1,3,4-оксадиазола. Растворимость в толуоле 2,5-дифенилоксазола в отличие от растворимости *n*-терфенила при той же температуре составляет 270 г/л, а оксадиазольного аналога кватерфенила — 2-фенил-5-(4-бифенилил)-1,3,4-оксадиазола — 20 г/л [725, с. 289]. Световыход при замещении фениленовых групп оксазольным или оксадиазольным циклами существенно не меняется.

Люминофор PBD — один из лучших активаторов. Его раствор в ксилоле имеет световыход 59% относительно такого кристаллов антрацена, а после удаления из сцинтиллятора кислорода* повышается до 73,5%. *n*-Терфенил и PPO — наиболее доступные и сравнительно дешевые активаторы. При оптимальной концентрации *n*-терфенила в ксилоле световыход сцинтиллятора составляет 48% от световыхода антрацена. Близким световыходом обладают и растворы PPO.

Сцинтилляционная эффективность растворов PPO и *n*-терфенила может быть значительно повышена введением небольших количеств (0,1 г/л) вторичных добавок (смесителей спектра), принимающих энергию возбуждения от первичных добавок и отдающих ее в виде фотонов с большей длинной волны. Вторичная добавка смещает люминесценцию сцинтиллятора в область оптимальных параметров ФЭУ, и уменьшается возможность поглощения растворителем света флуоресценции, излучаемого первичной добавкой.

Наиболее эффективен как смеситель спектра PPOP (см. гл. 4). При добавлении в толуольный раствор 4 г/л *n*-терфенила 0,1 г/л PPOP световыход сцинтиллятора возрастает в 1,45 раза [725, с. 294]. Этот раствор часто служит эталоном при определении относительного световыхода жидких сцинтилляторов.

Из других рекомендованных смесителей спектра можно отметить 2,5-ди-(4-бифенилил)оксазол (ВВО) [725, с. 295], *n*-арилэтиленовые производные 2,5-диарилоксазолов и 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов [737], 9-винилантрацен [738], 7-диэтиламино-4-метилкумарин [739] и др. (см., например, [729, 740]).

* Присутствие растворенного кислорода в жидком сцинтилляторе в большинстве случаев оказывает тушащее действие. Авторы работы [736] объясняют это образованием комплекса кислорода с растворителем, играющего роль акцептора энергии и конкурирующего с люминофором. После удаления кислорода продувкой раствора азотом или аргоном световыход повышается.

1,3,5-Триарил-2-пиразолины [741] и их аналоги, у которых арильные радикалы частично замещены гетероциклическими [742], излучают в области, близкой к максимальной чувствительности применяемых ФЭУ, но их световыход в толуоле и в ксилоле в большинстве случаев несколько ниже, чем у растворов *n*-терфенила и 2,5-диарилзамещенных оксазола и 1,3,4-оксадиазола.

Уже в течение ряда лет предпринимаются попытки повысить растворимость эффективных, но малорастворимых первичных и вторичных добавок введением в их молекулы алкильных и в некоторых случаях алкоксильных групп. Появились сообщения о синтезе и использовании в жидких сцинтилляторах метилзамещенных полифенильных углеводородов (см. гл. 1). Эти соединения гораздо лучше растворимы в обычных сцинтилляционных растворителях; толуольные растворы некоторых из них обладают высоким световыходом [725, с. 290]. Хорошие сцинтилляционные характеристики наряду с повышенной растворимостью имеют диметилзамещенный PPOP [743] и изопропилзамещенный 1,4-дистирилбензол [744]. Синтезированы и испытаны в жидких сцинтилляторах алкилзамещенные PBD [745], 4,4'-дистирилбифенила [746], алкил- и алкоксипроизводные 5,5'-дифенил-2,2'-диоксазола [747]. Но ни одним из этих люминофоров не удалось заменить в сцинтилляционной технике хорошо зарекомендовавшие себя и более доступные *n*-терфенил, PPO, PBD и PPOP.

Большое влияние на свойства сцинтилляторов оказывают химическая природа и степень очистки растворителей. Световыход *n*-терфенила в нефлуоресцентных растворителях, таких, как гексан и вазелиновое масло, понижается до 15% относительно световыхода аналогичных сцинтилляторов на основе широко применяемых растворителей — толуола и ксилола. Применение триметилбензолов дает возможность повысить температуру кипения, но по световыходу сцинтилляторы на основе псевдокумола близки к соответствующим сцинтилляторам на основе ксилола, а растворы тех же активаторов в мезитиле имеют более низкий световыход.

Сцинтилляторы на основе изопропилбифенила наряду с высоким световыходом имеют большую прозрачность и, следовательно, могут быть использованы в больших объемах. Они мало чувствительны к кислородному тушению, обладают более высокой температурой кипения и более низким давлением паров, чем сцинтилляторы на основе толуола и ксилола. Однако применение изопропилбифенила в сцинтилляционной технике ограничено его сравнительно малой доступностью.

Весьма эффективен как сцинтилляционный растворитель α -метилнафталин [749]. Световыход многих люминофоров, особенно 2,5-диарилзамещенных оксазола, в нем значительно выше, чем в толуоле. Но этот растворитель менее универсален, чем толуол и ксилол; *n*-терфенил и 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазола

при растворении в нем дают сцинтилляторы с очень низким световыходом.

Большой интерес представляет использование дитолилметана. Сцинтилляторы на его основе обладают малым давлением паров, кипят выше 250°C и практически неопасны; время их высвечивания ниже $2 \cdot 10^{-9}$ с. Благодаря очень высоким световыходам (до 160% относительно эталонного жидкого сцинтиллятора*) они используются для радиометрии малых активностей [750].

Введение в сцинтилляционную технику дитолилметана позволило применить в качестве активаторов и смесителей спектров 1,2-диарилэтилены, мало растворимые в толуоле и ксилоле. Световыход полученных на их основе сцинтилляторов достигает 140—160% от световыхода эталона [751]. Сцинтилляторы на основе дитолилметана более устойчивы при длительном хранении, нагревании, облучении УФ-светом, чем сцинтилляторы на основе толуола и особенно α -метилнафталина. При одинаковой поглощенной дозе γ -излучения они более радиационно устойчивы, чем их толуольные и ксилольные аналоги.

Иногда для повышения эффективности передачи энергии к люминесцентной добавке в сцинтилляторы вводят вторичные растворители, в качестве которых используют, например, нафталин или α -метилнафталин [752]. Световыход сцинтилляторов на основе смесей вазелинового масла (90%) с нафталином или α -метилнафталином (10%) (активаторы РРО или РРО и РОРОР) составляет 46—55% относительно эталонного жидкого сцинтиллятора [753]. В качестве растворителя в сцинтилляторе, содержащем нафталин, применяют также силиконовое масло, основным компонентом которого является полиэтилсилоксан. Световыход этого сцинтиллятора составляет 55—58% от световыхода монокристаллов стильбена [754].

Используют в качестве растворителей и различные погонны нефти, содержащие ароматические соединения [755]. В работе [756] описан обладающий высокой прозрачностью жидкий сцинтиллятор для счетчиков больших размеров на основе уайт-спирита (активаторы РРО и РОРОР). Его световыход (43%) после продувки аргоном достигает 82%; сцинтиллятор рекомендован для использования при исследованиях нейтрино.

Специфика применения часто требует, чтобы жидкие сцинтилляторы наряду с высоким световыходом обладали особыми свойствами. В одних случаях требуется повышенная вязкость сцинтилляционного раствора, в других — уменьшение среднего атомного номера, в третьих — необходимой оказывается способность сцинтиллятора растворять воду, и т. д.

При измерениях малых активностей и регистрации частиц низких энергий (β -излучение трития, ^{14}C) оптимальные условия достигаются при растворении исследуемых препаратов в сцин-

тиллаторе. Обычно исследуемое вещество берется в виде водного раствора, который добавляется к водорастворимому сцинтиллятору. Так, для измерения активности водных сред, например, содержания трития в воде, предложены сцинтилляторы на основе смесей диоксана с нафталином [757]. В таких сцинтилляторах может растворяться до десяти и более процентов воды. В эффективный сцинтиллятор на основе 2-фенилэтиламина можно ввести до 40% воды [758]. Иногда счет трития ведут в эмульсиях, образованных добавлением поверхностно-активных веществ, например, добавлением этоксилированных алкилфенолов в нерастворимые в воде жидкие сцинтилляторы или их смеси с анализируемыми растворами [759].

Нерастворимые вещества можно ввести в сцинтиллятор в виде суспензии. Предназначенные для этой цели сцинтилляторы должны обладать повышенной вязкостью, чтобы задержать оседание взвешенных частиц. Эта задача решается получением сцинтилляционных гелей путем внесения в сцинтилляторы загущающих добавок, таких, как полиметилметакрилат [760], стеарат алюминия [761] или оксид кремния [762].

В тех случаях, когда сцинтиллятор при хранении или в процессе работы соприкасается с различными полимерными материалами, целесообразно применение фенилциклогексана, триэтилбензола или вазелинового масла, в которых полиметилметакрилат и некоторые другие пластмассы мало растворимы. Сцинтилляторы на основе фенилциклогексана по световыходу близки к толуольным.

В дозиметрии рентгеновского и γ -излучений широкое применение находят сцинтилляторы, содержащие соединения олова или свинца [763]. Сцинтилляторы для детектирования медленных нейтронов наряду с растворителем и люминофором содержат соединения лития, бора, кадмия или гадолиния [764—766].

Для отдельной регистрации быстрых нейтронов и γ -излучения применяют сцинтилляторы на основе α -метилнафталина, обладающие, подобно монокристаллам *транс*-стильбена, по меньшей мере двумя компонентами высвечивания, соотношение интенсивностей которых зависит от плотности ионизации [749]. Хорошую разделяющую способность показал сцинтиллятор на основе *m*-ксилола и нафталина, содержащий в качестве активатора 2-(4-дифторметилсульфонил)-5-фенилоксазол [767]. Люминесцентные характеристики этого активатора ($\lambda_{\text{макс}} = 405$ нм, $\eta = 0,78$) позволяют применять его без сместителя спектра [204].

Часто для той же цели полезным оказывается использование разностного счета от двух детекторов: от обычного водородсодержащего жидкого сцинтиллятора (регистрация нейтронов и γ -излучения) и сцинтиллятора на перфторуглеродной основе (регистрация γ -излучения) [768].

При использовании в радиобиологии средний атомный номер сцинтилляторов, как и у биологических объектов, должен со-

* 4 г/л *n*-терфенила и 0,1 г/л РОРОР в толуоле.

ставлять 7,8. В то же время сцинтилляционные композиции, приготовленные на известных основах, таких, как толуол и α -метилнафталин, имеют средний атомный номер $5,7 \div 5,8$. На основе смесей замещенных силана с α -метилнафталином получен сцинтиллятор со средним атомным номером около 8 и световыходом до 75% [769].

ПЛАСТМАССОВЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ

Пластмассовые сцинтилляторы — твердые растворы активирующих добавок в полимерных основах — во многом напоминают жидкие сцинтилляторы. У них также имеет место миграция поглощенной энергии от основы к активатору, поэтому химическое строение полимера и введенного в него люминофора, их спектральные характеристики играют определяющую роль в свойствах сцинтиллятора.

Сцинтилляционные пластмассы более стабильны при изменении температурных условий и могут использоваться в более широком интервале температур, чем другие органические сцинтилляторы. Путем механической обработки им можно придать необходимые формы и размеры. Полировка после механической обработки уменьшает потери света при отражении. Они обладают большой радиационной устойчивостью, не требуют специальной защиты от внешней среды; их можно использовать внутри вакуумированных установок.

Пластмассовые сцинтилляторы могут быть изготовлены полимеризацией растворов активирующих добавок в мономерах или введением добавок в расплавленные полимеры [770]. Полимеризацию ведут в специальных стеклянных или металлических ампулах. В зависимости от размера и конфигурации сцинтиллятора подбирается температурный и временной режим полимеризации и процесса охлаждения (отжига).

Наиболее распространенными люминофорами, применяемыми в пластмассовых сцинтилляторах, как и в жидких, являются полифенильные углеводороды и 2,5-диарилзамещенные оксазола и 1,3,4-оксадиазола, прежде всего *n*-терфенил, PPO, PBD и PPOP [724, с. 121; 725, с. 330—332]. Наряду с последним более широко, чем в жидких сцинтилляторах, в качестве сместителей спектров используют 1,2-диарилзамещенные этилена; например 1,2-ди(4-бифенилил)этилен [771]. Как активирующую добавку и сместитель спектра применяют тетрафенилбутадиев [770]. В качестве активаторов пластмассовых сцинтилляторов используют также 9,10-дифенилантрацен, 1,3,5-триарил-2-пирозолины [772] и соединения других классов.

Мономерами при изготовлении пластмассовых сцинтилляторов обычно служат стирол и винилированные алкилбензолы, чаще всего винилтолуол [773]. Сцинтилляторы на основе поливинилтолуола более эффективны, чем полистирольные. Световыход сцинтиллятора на основе этого полимера с добавками

n-терфенила (4%) и тетрафенилбутадиена (0,02%) составляет 47% от световыхода монокристалла антрацена того же размера [774].

Еще больше световыход у сцинтилляторов из поливинилсилола [775]. Амплитуда импульсов у одного из них, описанного в работе [776], приблизительно в 1,5 раза выше, чем у аналогичного сцинтиллятора из полистирола. Сцинтилляторы на основе поливинилпсевдокумола, содержащие в элементарном звене полимера три метильные группы, по световыходу приближаются к монокристаллам стильбена [777].

Помимо числа метильных групп на световыход большое влияние оказывает их положение в ароматическом ядре мономера. Наиболее эффективны сцинтилляторы на основе поли-2,4-диметил- и поли-2,4,5-триметилстиролов [778]. Этильный радикал меньше влияет на световыход, чем метильный.

Авторы работы [778] считают, что увеличение световыхода пластмассовых сцинтилляторов при введении алкильных радикалов обусловлено повышением электронной плотности на атомах углерода ароматического ядра, связанных с алифатической цепочкой полимера.

Описаны пленочные сцинтилляторы из 4-винилбифенила, винилзамещенных нафталина и других винильных мономеров [779, 780]. Более сильное сопряжение в ароматических радикалах этих полимеров по сравнению с сопряжением в полистироле увеличивает световыход сцинтилляторов.

Для повышения эффективности миграции энергии от полимера к активирующим добавкам получены сцинтилляторы, представляющие собой сополимеры стирола с винилированными люминофорами. У этих сцинтилляторов активирующая добавка включена в полимерную цепь. Световыход сополимера стирола с 2-винил-9,10-дифенилантраценом в два раза выше, чем у твердого раствора 9,10-дифенилантрацена в полистироле при той же концентрации добавки (0,5%) [781]. Соплимер стирола с винилзамещенным *n*-терфенилом (10%) по световыходу на 20% превосходит твердый раствор *n*-терфенила (2%) и POPPA (0,1%) в полистироле [782]. О сополимерах стирола с винилзамещенными 2,5-диарилноксазолов см. гл. 4.

Ряд флуоресцентных мономеров — производных полифенильных углеводородов тетралина и различных гетероциклических соединений — с целью использования их при получении пластмассовых сцинтилляторов описан и исследован в работах [783—786].

Время высвечивания пластмассовых сцинтилляторов менее $5 \cdot 10^{-9}$ и может быть снижено до $1 \cdot 10^{-9}$ с. В поисках активаторов для быстродействующих пластмассовых сцинтилляторов синтезирован 2,2''',5,5'''-тетраметил-4,4'''-дибром-*n*-кватерфенил, у которого продолжительность жизни возбужденного состояния составляет $0,58 \cdot 10^{-9}$ с. Благодаря развитой системе сопряженных связей в структурной группировке *n*-кватерфенила этот лю-

минофор, несмотря на тушащее действие атомов брома, имеет квантовый выход 0,6; достаточную растворимость в полистироле обеспечивает введение четырех метильных групп [787].

При использовании пластмассовых скнтилляционных блоков больших размеров очень важна их прозрачность к собственному излучению. Если прозрачность блоков из полистирола и полимеров винилированных алкилбензолов недостаточна, в качестве основы используют полиметилметакрилат, обладающий большой прозрачностью. Так как этот полимер не содержит ароматических ядер и поэтому не может эффективно преобразовывать энергию местного излучения и передавать ее активирующей добавке, в скнтиллятор дополнительно вводят нафталин, играющий роль вторичной основы [788]. При этом удается получать скнтилляторы со световыходом 70—80% относительно полистирольных, но более прозрачные.

Пластмассовые скнтилляторы широко применяют при исследовании космических лучей, излучений малой активности, для регистрации короткоживущих частиц, в дозиметрии рентгеновского и γ -излучений, как детекторы нейтронов и для других целей [734, с. 65].

В зависимости от назначения им придают форму пластин, стержней, цилиндров, пленок, гранул или капилляров.

Пластмассовые скнтилляторы, как и жидкие, широко используют в виде детекторов большой площади.

ГЛАВА 12

ЛАЗЕРЫ НА ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРАХ

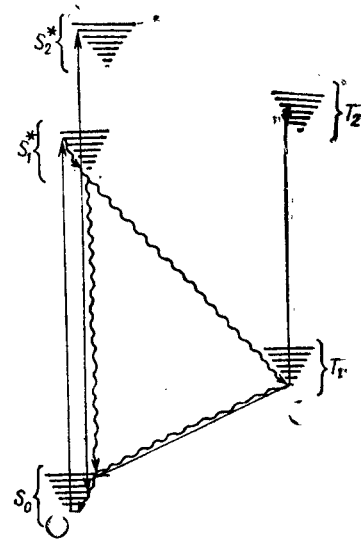
В последние годы в радиоэлектронике все большее значение приобретают лазеры на органических люминофорах, важной особенностью которых является возможность перестройки частоты излучения в широком диапазоне длин волн*.

Первые работы в этой области опубликованы в середине шестидесятых годов. Изложенный в них и в последующих публикациях теоретический и экспериментальный материал суммирован в ряде обзоров [789—793]. Общие принципы возникновения генерации излучения и действия лазеров на органических люминофорах, являющихся активными средами лазера, наиболее подробно рассмотрены в обзоре [791].

Поглотив квант света, молекула переходит с низших колебательных уровней основного состояния S_0 на более высокие подуровни возбужденного состояния S_1^* (рис. 13). Затем в ре-

* Обычно их называют лазерами на красителях, но это название недостаточно точно, так как значительная часть органических веществ, применяемых в качестве активных сред, не обладает видимой окраской.

Рис. 13. Энергетическая схема электронно-колебательных уровней и переходов, влияющих на генерацию излучения.



зультате внутренней конверсии она оказывается на нижнем колебательном уровне состояния S_1^* . При определенном значении заселенности синглетных S_1^* -уровней имеет место усиление света люминесценции $S_1^* \rightarrow S_0$.

Усиление в канале $S_1^* \rightarrow S_0$ зависит от заселенности уровней S_1^* и S_0 , относительного расположения спектров поглощения и излучения вещества и таких параметров, как квантовый выход люминесценции, концентрация активных частиц, длина активной среды в резонаторе и др.

Генерация излучения возникает, если усиление в канале $S_1^* \rightarrow S_0$ равно или превышает потери энергии по всей системе (порог генерации). При этом существенное значение имеют потери, связанные с синглет-синглетным поглощением на более высокие возбужденные уровни $S_1^* \rightarrow S_2^*$ и триплет-триплетным $T_1 \rightarrow T_2^*$. Эти потери могут значительно снизить эффективность генерации.

Необходимая мощность возбуждения (накачки) лазеров на органических люминофорах, позволяющая перейти порог генерации, достигается применением интенсивного излучения другого лазера или путем использования специальных импульсных ламп. Положение полосы поглощения раствора люминофора должно быть возможно ближе к частоте источника накачки.

Лазерная накачка более эффективна. При возбуждении импульсными лампами вещества с малым квантовым выходом люминесценции не генерируют излучения. Наибольшей мощностью обладают люминофоры с низким порогом генерации. Значение порога для лучших из них только в 3—5 раз больше, чем у рубина. Поэтому во многих технологических областях применения такие лазеры могут успешно конкурировать с рубиновыми и неодимовыми.

Органические люминофоры в лазерах применяют в разных агрегатных состояниях, но обычно используют их растворы. Подбирая соответствующим образом оптические характеристики люминофоров, удается получить когерентное излучение любой длины волны в области 327—1175 нм [790, 794]. Изменяя параметры раствора (концентрацию, pH, природу растворителя) и характеристики применяемой аппаратуры, можно плавно-

перестраивать длину волны генерации на одном и том же веществе в пределах нескольких десятков нанометров. Это дает возможность использовать лазеры на органических люминофорах как источники когерентного излучения с непрерывно перестраиваемой частотой.

Лазеры на растворах органических соединений могут работать в режимах часто повторяющихся импульсов или стационарной генерации. Энергия импульсных лазеров колеблется в пределах от нескольких микроджоулей до >10 Дж в импульсе, а пиковая мощность — от милливатт до сотен мегаватт. Коэффициент преобразования поглощенной энергии возбуждения в энергию генерируемого излучения у некоторых веществ при импульсном возбуждении достигает 50%. Длительность импульсов генерации при накачке импульсными лампами составляет от долей микросекунды до нескольких миллисекунд, а при лазерной накачке — 1—200 нс [795, с. 230].

Анализ опубликованных данных об использовании в лазерах органических люминофоров различного строения позволил авторам работы [793, с. 5] сформулировать общие требования, предъявляемые к активным средам: сильное поглощение на длине волны возбуждения и минимальное на длине волны генерации (для этого спектр поглощения люминофора должен по возможности меньше перекрываться со спектром его флуоресценции); большой квантовый выход флуоресценции ($\eta = 0,5 \div 1,0$); время жизни флуоресценции $\tau = 5 \div 10$ нс; малое поглощение в первом возбужденном состоянии на длинах волн накачки и генерации лазера; малая вероятность интеркомбинационной конверсии ($S_1^* \rightarrow T_1$), спектр триплет-триплетного поглощения не должен перекрываться со спектром генерации; высокая фотохимическая устойчивость.

В качестве активных сред жидкостных лазеров исследовано большое число соединений, относящихся к различным классам органических веществ*. Интересно то, что часто незначительные изменения в их химическом строении резко изменяют генерационные свойства. Мы рассмотрим лишь некоторые, более подробно исследованные в лазерах соединения.

В наиболее коротковолновой области ($\lambda_{\text{макс}} < 400$ нм) генерируют излучение некоторые полифенильные углеводороды (*n*-терфенил, *n*-кватерфенил), 1,4-дифенилбутadiен [790, 796], 2,5-диарилзамещенные оксазола и 1,3,4-оксадиазола [796—800] и их пиридиновые аналоги [801], производные бензоксазола [802]. Для приготовления растворов этих соединений применяют главным образом органические растворители — алканы, циклогексан, толуол, этанол, диоксан, ДМФА. Вопреки заключению о малой вероятности генерации органических соединений с

* В [793], представляющем обзор данных отечественной и зарубежной литературы за 1966—1978 годы, приведены сведения о генерации более 600 органических соединений.

максимумом излучения меньше 340 нм [803], при лазерном возбуждении 2-фенилбензоксазола в пентане достигнута более коротковолновая генерация ($\lambda_{\text{макс}} = 327$ нм [794]).

Для большинства 2,5-диарилоксазолов и 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов положение полосы генерации соответствует основному максимуму спектра люминесценции. Но для некоторых из них спектр генерированного излучения имеет несколько полос, соответствующих наиболее интенсивным колебательным полосам спектра флуоресценции. Изменение концентрации в пределах 10^{-5} — 10^{-3} М и увеличение мощности накачки не влияет на частоту генерации [800].

Для этих соединений характерен низкий порог и высокое усиление генерации, их значительная устойчивость в растворах и парах позволяет проводить многократную накачку и осуществлять работу лазера в режиме повторяющихся импульсов и при накачке лампами [804]. Отмечено влияние природы растворителей на спектры генерированного излучения (спектры генерации). Циклогексан (по сравнению с толуолом) сдвигает спектр в коротковолновую область, полосы генерации сужаются. В α -метилнафталине исчезает колебательная структура в спектрах флуоресценции и спектр генерации имеет одну полосу, соответствующую максимуму флуоресценции [800].

В области более длинных волн ($\lambda_{\text{макс}} = 400 \div 440$ нм) генерирует РОРОР, 1,4-дистирилбензол и их замещенные, 1,2-диарилэтилены с двухъядерными радикалами [796, 805, 806], некоторые замещенные антрацена, в том числе 9,10-диметил- и 9,10-дифенилантрацены [807], производные бензоксазола и бензимидазола [808]. Для РОРОР и 1,4-дистирилбензола увеличение концентрации до $5 \cdot 10^{-4}$ М приводит к значительному уменьшению пороговой накачки [799]. Замечено, что 1,2-ди(1-нафтил)-этилен после одной или двух вспышек стимулированного излучения теряет способность генерировать, но через некоторое время раствор восстанавливает свои первоначальные свойства. Авторы работы [806] связывают это явление с *транс-цис*-изомеризацией.

Изучена генерация излучающих в той же области спектра арилэтиленовых производных 2,5-диарилоксазолов и 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов, а также родственных им по строению соединений [798, 809]. Для их растворов, имеющих высокие квантовые выходы флуоресценции, характерны сравнительно низкие пороги генерации. Исключение составляет негенерирующее в толуоле 9-антрилэтиленовое замещенное 2,5-дифенил-оксазола.

Эффективными рабочими средами жидкостных оптических квантовых генераторов оказались растворы многих производных кумарина [810, 811]. 7-Гидрокси, 7-гидрокси-4-метил-, 7-диэтиламино-4-метилкумарины генерируют в области 450—470 нм [812]. Максимумы генерации растворов соединений кумаринового ряда, изученных в работе [813], лежат в области 435—

487 нм при возбуждении рубиновым лазером и 442—478 нм при накачке импульсной лампой; ширина полос генерации соответственно колеблется в пределах 8—21 и 7—14 нм. Генерация некоторых из них, например 7-диэтиламино-4-метил-3-(4-метокси-фенил)кумарина, мало чувствительна к изменению концентрации растворов [814].

Многие производные кумарина в лазерах, например 7-диэтиламино-4-метилкумарин, легко подвергаются фотолизу и могут только однократно генерировать при накачке импульсной лампой [790]. Однако некоторые кумарины достаточно устойчивы при мощном возбуждении и могут быть использованы как рабочие среды лазеров [813, 815]. К их числу относятся 7-гидроксикумарины (умбеллифероны), содержащие в положении 3 фенильную, ацильную, циано- или карбоэтоксигруппы либо некоторые азотистые (пиррольный, 1,2,4-триазольный и др.) гетероциклы. Эти соединения в спиртовых или спиртоводных слабощелочных средах при ламповом или лазерном возбуждении без заметного фоторазрушения генерируют излучение в области 440—525 нм [816]. Высокой фотоустойчивостью при ламповой накачке отличаются 7-ацетоксизамещенные кумарины [817].

В той же области, что и кумарины, генерирует излучение перилен. При возбуждении лазером максимум его генерации лежит в пределах 470—480 нм; ширина спектра генерации 1 нм [818].

Большое число интенсивно генерирующих веществ найдено среди люминофоров желто-зеленого и желтого свечения. К их числу относятся 3-аминофталимид, генерирующий в спиртовой среде ($\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм), различные аминзамещенные N-метилфталимиды и продукты их метилирования по аминогруппе [819]. Большой стоксов сдвиг, характерный для производных фталимида, обуславливает малое смещение полос генерации при изменении в широких пределах концентрации растворов (0,05—1 г/л) и мощности накачки (50—200 Дж) [820]. 4-Амино-N-фенилнафталимид при лазерной и ламповой накачке обладает низким порогом, высокой мощностью генерации и фотоустойчивостью (при лазерной накачке максимум излучения его раствора в диоксане — 525 нм) [821].

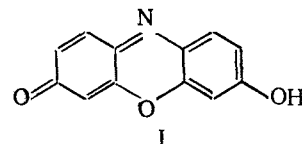
В работе [818] исследована генерация 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола в этилацетате ($\lambda_{\text{макс}} = 541$ нм) и 5-фенилакридо-на в уксусной кислоте (537 нм). При возбуждении рубиновым лазером более высокий порог генерации имеет нафтоиленбензимидазол.

Значительный интерес представляет генерация растворов родамина С, родамина 6Ж и некоторых других соединений этого ряда, излучающих в области 550—640 нм [789, 791, 812, 823, 824]. Спиртовые растворы этих соединений, особенно родамина 6Ж, обладают очень большим коэффициентом преобразования, малым порогом генерации и не изменяют своих опти-

ческих характеристик при многократной накачке интенсивными импульсными лампами [789, 790].

В близкой к родаминам С и 6Ж области генерирует 6-диметиламино-1,2-бензофеназин. Особенностью флуоресценции этого соединения является сильная зависимость от природы растворителя. Изменяя растворитель, можно сместить максимум флуоресценции из зеленой в красную область и варьировать квантовый выход в пределах 0,1—0,62 [825]. Исследование генерации в большом наборе растворителей ($\lambda_{\text{макс}}$ генерации колеблется в пределах от 577 нм в этилацетате до 615 нм в этаноле) показало, что ее возникновение связано не столько со сдвигом спектра, сколько с квантовым выходом. Генерация наблюдается только в тех растворителях, где квантовый выход не ниже 0,3 [818].

Для использования в квантовых генераторах предложена большая группа производных феноксазина, генерирующих в пределах 500—800 нм. Одним из простейших соединений этого ряда является 7-гидрокси-3*H*-феноксазин-3(1):



Между электронодонорным заместителем — гидроксильной группой в одном ароматическом ядре и электроноакцепторным — карбонильной группой в другом имеется цепь сопряженных двойных связей. Спиртowo-щелочной раствор этого соединения генерирует излучение в оранжево-красной области спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 608$ нм) [826].

Эффективное взаимодействие сильных электронодонорного и электроноакцепторного заместителей по цепи сопряжения обуславливает длинноволновое излучение и в других классах органических веществ. В области 620—650 нм генерирует эфирный раствор 4-диметиламино-4'-нитростильбена, обладающий низким порогом генерации и фотохимической устойчивостью [827]. Этанольный раствор 3-аминобензантрацена генерирует со значительным к. п. д. в области 672—690 нм [828]. Большое влияние полярности растворителя на спектр флуоресценции 2-(*n*-дифторметилсульфонилфенил)-5-(*n*-диметиламинофенил)оксазола позволяет, меняя растворители, осуществлять генерацию в широком спектральном диапазоне (485—705 нм) [829].

Широкую область спектра, в том числе оранжевую, оранжево-красную и красную, близкую к области генерации родаминов, охватывают ряды солей пирилия, главным образом перхлоратов (480—610 нм), антрапиридоны (528—600 нм), пиронины (576—650 нм) и соединения других классов [793].

Длинноволновые лазеры с генерацией вплоть до 1175 нм представлены главным образом полиметинными красителями

[830, 831, 791]. Их растворы в спиртах и других растворителях обладают значительным квантовым выходом и достаточно большим коэффициентом преобразования энергии генерации рубинового лазера.

Люминесцирующие полиметиновые красители, поглощающие в красной области спектра, перспективны как мощные преобразователи генерации излучения рубина с длиной волны 694,8 нм в более длинноволновое. При соответствующем подборе зеркал и при полном поглощении генерации рубина раствором трикарбодиамина удалось получить излучение в области 812—822 нм с коэффициентом преобразования 30% [830]. В тех случаях, когда генерация рубина и растворов люминофоров имеет одно и то же направление (продольное возбуждение), к. п. д. генерации полиметиновых красителей составляет 50% световой энергии накачки рубинового лазера [789]. Недостатком этих соединений, особенно содержащих длинные цепи сопряженных связей, является малая фотохимическая устойчивость.

Из других длинноволновых красителей можно отметить спиртовые растворы бриллиантового зеленого или малахитового зеленого Ж (760 нм), растворы метиленового голубого (829 нм) и тионина (850 нм) в серной кислоте, генерирующие излучение при лазерной накачке.

Природа растворителя часто оказывает большое влияние на генерационные характеристики. В ряде случаев изменяется спектральная ширина полос генерации в зависимости от диэлектрической проницаемости и показателя преломления растворителя. Для полиметиновых красителей обнаружена корреляция между квантовым выходом и к. п. д. генерации в различных растворителях [790, 832].

Лучшим растворителем для активных сред лазеров является вода благодаря своим термооптическим свойствам. Вследствие ее высокой теплоемкости уменьшаются температурные градиенты; при высокой скорости прокачивания раствора они сводятся к минимуму. Поэтому в последние годы появляется все больше патентов, защищающих способы получения и применения новых водорастворимых активных лазерных сред. Такие соединения, содержащиеся в большинстве случаев сульфогруппы, принадлежат ряду дистирилзамещенных полифенилов и конденсированных ароматических углеводородов [833], производным *n*-кватерфенила с различными заместителями в ароматических циклах [834], производным кумарина [813], азакумарина [835], РОРОРа [828], сульфородаминов [836]. Уранин генерирует в водной среде при лазерной ($\lambda_{\text{макс}}=527$ нм) и ламповой (545 нм) накачках [790]. Эффективная генерация обнаружена для водных растворов четвертичных солей 2-(4-пиридил)-5-арилоксазолов [801] и многих водорастворимых соединений других классов. При ламповой накачке энергия генерируемого излучения у 7-сульфометиламино-4-метилкумарина

уменьшается в следующем ряду растворителей: вода > этанол > диметилформамид [813]. Применение в качестве растворителя тяжелой воды и насыщение раствора кислородом способствует повышению к. п. д. лазеров на основе производных кумарина [837].

На генерацию излучения некоторыми люминофорами влияет рН раствора. Необходимо учитывать возможность концентрационного тушения, избегать образования димеров, так как при этом, с одной стороны, уменьшается число генерирующих молекул, а с другой, димеры могут поглощать свет в области генерации люминофора. Оптимальным является использование растворов с концентрацией меньше 10^{-2} М. Образованию димеров препятствует введение поверхностно-активных веществ, которые не должны химически взаимодействовать с люминофорами. В [838] показано положительное влияние одного из них — тритона Х-100 на генерацию акридинового оранжевого при лазерном возбуждении его водного раствора.

Наиболее эффективно перестройка частоты может быть осуществлена изменением конструкции резонатора — введением в него дифракционной решетки, призмы, интерферометра. При этом спектр генерации резко сужается. Следует отметить, что на порог и мощность генерации оказывает влияние частота, на которую настроен резонатор [839].

При накачке лазером генерация оптических квантовых генераторов на люминофорах происходит сейчас же после импульса накачки и продолжается столько же времени, сколько длится импульс лазера с модулированной добротностью [790]. При ламповой накачке порог генерации достигается позже и генерация продолжается меньше времени, чем импульс накачки [840].

Лазеры на люминофорах с большим к. п. д. иногда удается получить, применяя смеси люминофоров. Так, смесь родамина С с родамином 6Ж при концентрации обоих красителей 10^{-5} М генерирует излучение в четыре раза интенсивнее, чем родамин С в том же растворителе [841]. По данным [842], при постепенном смешивании этих красителей (при концентрации родамина 6Ж, являющегося донором энергии, равной 10^{-4} М) энергия генерации увеличивается вдвое по сравнению с энергией чистого родамина С. Меняя концентрацию растворов, можно плавно перестраивать частоту генерации.

При ламповой накачке введение в раствор генерирующего соединения люминофора — донора энергии значительно снижает порог генерации, более полно используется излучение ламп. При лазерном возбуждении таким путем удается возбудить генерацию у молекул, обладающих малым поглощением при частоте накачки [843]. Изучена генерация растворов ряда донорно-акцепторных пар с эффективным индуктивно-резонансным переносом энергии [822, 844]. Существенная роль переноса энергии обнаружена также у спиртового раствора смеси трех люминофоров: 7-диэтиламино-4-метилкумарина, акрифлавина и род-

амин С [845]. По наблюдениям [846], необязательно, чтобы люминофор-донор был способен генерировать.

Иногда смеси люминофоров применяют для получения полихроматических лазеров, генерирующих излучение на нескольких длинах волн [813, 847]. На смеси 7-диэтиламино-4-метилкумарина, родамина 6Ж и крезила фиолетового при накачке азотным лазером получена генерация в голубой, желтой и красной областях спектра [847].

Большое влияние на эффективность синглет-синглетного переноса энергии должна оказывать концентрация растворов смеси люминофоров, так как уже при расстоянии в 10 нм между молекулами донора и акцептора квантовый выход акцептора может уменьшиться вдвое. Поэтому для более эффективного переноса энергии иногда используют бифлуорофорные соединения, у которых между флуорофором-донором и флуорофором-акцептором, связанных «мостиками» (CH_2 , O, COO и др.), прерывающими сопряжение, осуществляется внутримолекулярный перенос энергии. Одним из таких соединений является люминофор, содержащий остатки молекул *n*-терфенила и диметилзамещенного РОРОРа, соединенные метиленовой группой. При ламповом возбуждении раствора этого соединения в диоксане эффективность генерации существенно выше, чем у смеси *n*-терфенила с диметил-РОРОРом в том же растворителе [848].

В ряде случаев большое значение для интенсивности генерации имеет чистота люминофоров.

Для получения генерации на органических люминофорах при возбуждении импульсными лампами используются короткие световые импульсы большой интенсивности, но при этом большая часть излучения ламп приходится на УФ-область спектра. Это приводит к необратимому фотохимическому разрушению люминофоров и делает невозможным использование рабочего раствора.

Влияние фотохимического разложения на процесс генерации удается в большей мере нейтрализовать, прокачивая растворы люминофоров через кювету со скоростью ~ 50 м/с [839] или используя световые трансформаторы, роль которых играют люминофоры более коротковолнового свечения. Они поглощают УФ-лучи, вызывающие фотолиз генерирующего люминофора, и трансформируют их в менее агрессивные, более длинноволновые лучи видимого света.

В работе [809] исследовано влияние трансформации на порог генерации и выходную энергию лазера на растворе родамина 6Ж в спирте. Трансформатором служил спиртовой раствор 1,5-дифенил-3-стирил-2-пиразолина, полоса люминесценции которого хорошо перекрывается с полосой поглощения спиртового раствора родамина 6Ж. Генерацию родамина возбуждали в цилиндрической кювете с двойными стенками. Внутренний стеклянный цилиндр заполняли раствором родамина, а в кольцевую полость с наружным кварцевым цилиндром наливали рас-

твор трансформатора. При концентрации 1,5-дифенил-3-стирил-2-пиразолина, равной $2 \cdot 10^{-4}$ М, раствор-трансформатор понижает порог генерации на 20% и увеличивает энергию лазера в 1,3 раза.

Твердые растворы 2,5-диарилзамещенных оксазола и 1,3,4-оксадиазола [798, 799], родамина 6Ж [849] и других соединений [799] в полиметилметакрилате генерируют излучение при лазерной и ламповой накачке. Монокристаллы флуорена, содержащие антрацен ($2 \cdot 10^{-3}$), при толщине 0,3—0,7 мм почти полностью поглощают свет возбуждения азотного лазера и генерируют излучение на длине волны 408 нм [850].

Генерация излучения в газовой фазе под давлением впервые наблюдалась с парами РОРОРа, смешанного с пентаном, при возбуждении с длиной волны второй гармоники рубинового лазера (347 нм) и при температуре активной среды 220—250 °С [851]. Позже описана генерация других производных оксазола: 2-(1-нафтил)-5-фенилоксазола [852], 2-(4-бифенилил)-5-фенилоксазола, 1,4-ди(бензоксазоллил)-2-бензола (ВО-РОВ), диметилзамещенного РОРОР (ТОРОТ) [853], 2,5-диарилзамещенных 1,3,4-оксадиазола [854] и ряда других веществ [855] при возбуждении их паров азотным лазером. Излучение этих соединений охватывает спектральную область 370—540 нм. Применение дифракционной решетки позволило осуществить перестройку частоты излучения паров ВОРОВ (366—388 нм) и ТОРОТ (383—422 нм) [853], причем область перестройки ТОРОТа шире, чем РОРОРа (380—410 нм) [856]. Более длинноволновое лазерное излучение, суммарно перекрывающее спектральную область 520—570 нм, получено в парах производных имида 3,6-диамино-, 3,6-ди(метиламино)- и 3,6-ди(диметиламино)фталевых кислот в интервале температур 240—350 °С без добавления постороннего газа [857].

Особенности лазеров на люминофорах открывают широкие возможности для их применения в спектроскопии, фотофизике, фотохимии, биологии, медицине и других областях науки и техники. Их используют в лабораторном микроанализе редких элементов и при разделении изотопов, для обнаружения следовых примесей загрязняющих веществ в атмосфере, иницирования фотохимических реакций, спектрального анализа биологических объектов, в тонких хирургических операциях, в голографии, в системах дальней связи. Некоторые из лазеров на люминофорах уже получили практическое применение, многие ждут своей реализации. Подробному рассмотрению областей применения перестраиваемых лазеров на люминофорах посвящены специальные обзоры [795, 858, 859].

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДЕФЕКТΟΣКОПИИ

Одной из важных областей применения органических люминофоров является их использование в дефектоскопии изделий из различных материалов.

Развитие авиации, ракетостроения, создание космических кораблей и многих других машин, работающих в условиях больших нагрузок, предъявляют высокие требования к прочности отдельных деталей и узлов. Поэтому очень большое значение приобретает своевременное и надежное выявление дефектов, в том числе поверхностных, возникающих в процессе изготовления машин и при их эксплуатации. Эти дефекты под действием вибрации, термических и других воздействий могут быстро увеличиваться и приводить к серьезным авариям и поломкам машин. В связи с этим большое внимание уделяется разработке неразрушающих методов контроля, среди которых видное место принадлежит люминесцентной дефектоскопии.

Появляющиеся трещины часто невозможно обнаружить невооруженным глазом, а применение оптических инструментов недостаточно надежно, так как, с одной стороны, нет необходимого контраста между дефектом и фоном, на котором он находится, а с другой, — с помощью этих инструментов удается видеть лишь небольшую поверхность обследуемого участка изделия. Кроме того, этот метод нельзя использовать при массовом производстве изделий. Применение различных методов люминесцентной дефектоскопии позволяет значительно повысить контрастность трещин, выявить дефекты по яркому свечению индикаторного вещества на фоне нелюминесцирующей поверхности детали.

Поверхностные микротрещины, подобно капиллярным сосудам, втягивают в себя смачивающие их жидкости под действием межмолекулярных сил. На этом свойстве основана капиллярно-люминесцентная дефектоскопия, применяемая для выявления главным образом поверхностных трещин в изделиях из металлов и их сплавов, стекла, керамики, пластмасс и других материалов. Физические основы капиллярно-люминесцентной дефектоскопии рассмотрены в [860, 861].

Для дефектоскопирования контролируемую деталь, предварительно очищенную от следов масла, грязи, продуктов коррозии, обрабатывают индикаторной жидкостью (пенетрантом), обычно просто погружают в нее деталь. Чувствительность метода повышается, когда заполнение дефектов пенетрантом производится в вакууме. Вакуум способствует дегазации трещин и лучшему проникновению в них жидкости [862, 863].

Затем необходимо смыть пенетрант с недефектных участков поверхности детали (удалить фон). Это проводят механически-

ми способами (сильной струей воды, раствором кальцинированной соды, обдувкой песком, протиркой ветошью или эмульгированием удаляемой жидкости с помощью поверхностно-активных веществ (ОП-7, ОП-10, моноэтаноламин, олеиновая кислота, оксиэтилированные предельные спирты и др.) [864—866]. После этого пенетрант остается только в полостях дефектов.

Люминесцентные дефектоскопические композиции, предложенные в патенте [867], при контакте с малыми количествами воды желатинируются и при последующей обработке водой легко удаляются с поверхности, не оставляя на ней светящегося фона. Флуоресцирующий гель остается в дефектах.

Иногда удаление пенетранта заменяют тушением его люминесценции. Деталь, обработанную пенетрантом, погружают в раствор тушителя, например, 2,4-динитротолуоле, который в течение некоторого времени практически не действует на люминофор в полостях дефектов, но очень быстро тушит люминесценцию фона [863].

За удалением фона следует проявление дефектов. Целью этой очень важной операции является извлечение возможно большего количества пенетранта из микрополостей дефектных участков на поверхность, что возможно благодаря сорбционным свойствам проявителей — оксида магния, каолина, талька, силикагеля и некоторых других веществ. Предложены пленочные проявители, такие, как смесь метилхлорида с полихлорвиниловой смолой (игелитом) и оксидом магния и др.

Контролируемую поверхность опудривают порошком сорбента и выдерживают под слоем порошка примерно 30 мин. Затем избыток порошка удаляют стряхиванием или сдуванием. Иногда сорбент наносят в виде водной суспензии, в которую погружают дефектоскопируемую деталь [868]. После высушивания детали он тонким слоем оседает на ее поверхности и в трещинах.

Порошок сорбента, попадающий в полость дефекта, пропитывается индикаторной жидкостью, слипается и при стряхивании или сдувании с поверхности детали излишков сорбента удерживается у краев трещин. При смачивании сорбента находящимся в трещинах пенетрантом образуются более широкие и заметные при облучении УФ-светом люминесцирующие полосы, чем у «непроявленных» дефектов. По этим полосам судят о размере дефекта, его форме и расположении.

Капиллярно-люминесцентный метод позволяет обнаружить дефекты размером в десятки доли микрометра, причем это значение зависит от интенсивности люминесценции пенетранта и освещенности контролируемого объекта УФ-лучами [860].

В качестве пенетрантов используют некоторые погони нефти или продукты их переработки, обладающие собственной люминесценцией в желто-зеленой области спектра, наиболее чувствительной для глаза, или растворы люминофоров в органических растворителях — бензоле, ксилоле, скипидаре, керосине,

бензине, тетрахлориде углерода, трихлорэтилене, дитолилметане, дикумилметане, диметилформамиде, спирте или в их смесях. Иногда применяют водные или щелочные растворы люминофоров [870].

Очень важно правильно сочетать индикаторную жидкость с другими дефектоскопическими материалами. Обычно пользуются специально подобранными наборами, куда кроме пенетранта входят составы, очищающие поверхность дефектоскопируемых изделий и проявители.

На первой стадии применения капиллярно-люминесцентной дефектоскопии в качестве пенетрантов использовали главным образом люминесцентные масло-керосиновые смеси, например растворы машинного масла или автोजела в керосине и бензине, авиационного масла в керосине. Позже появились пенетранты, содержащие наряду с этими компонентами добавки люминофоров. Предложенная в [870] люминесцентная композиция состоит из трансформаторного масла, бензина и керосина и растворенного в них дибутилового эфира перилена-3,9-дикарбоновой кислоты (дефектоля золотисто-желтого).

Люминофоры, используемые в пенетрантах, должны достаточно хорошо растворяться в доступных органических растворителях, а образующиеся растворы обладать интенсивной люминесценцией в тонких слоях, хорошей смачивающей способностью и адсорбируемостью распространенными сорбентами, не должны быть токсичными и дорогими.

Известно применение в индикаторных жидкостях флуоресцеина, родамина С и некоторых других ксантеновых красителей [871], антрацена [871], 3,6-дигидроксифталимида [863] и 8-гидроксихинолина [872, с. 35]. Для этой цели использовали алкилимиды 4-амино- и 4-алкиламинонафталевых кислот [873], 3-карбоксо-4-гидроксифенилимида 4-амино-6-сульфонафталевой кислоты [874], лейкосоединение дигидроксибензантрона, ацилированное стеарилхлоридом [416, с. 117], бриллиантовый желтый [867] и другие люминофоры.

Ряд эффективных пенетрантов содержит 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол. Один из них, входящий в набор материалов для капиллярной дефектоскопии, представляет собой раствор этого люминофора в смеси дитолилметана с бутанолом и поверхностно-активным веществом [875]. Менее токсичен и огнеопасен пенетрант, в котором нафтоиленбензимидазол растворен в смеси, состоящей из дикумилметана, диметилформамида и поверхностно-активного вещества [876].

Представляет интерес использование в качестве люминофора желто-зеленого свечения в индикаторных жидкостях продукта специальной переработки нефти, названного по месту нефтяного источника нориолом. Его применяют в смеси с триэтилоламинол и олеиновой кислотой, но более широкое распространение в дефектоскопии получили его смеси с керосином [877]. Их применяют для дефектоскопии электрокерамики с размера-

ми пор 20—30 мкм. При этом проявление дефекта сорбентами необязательно, так как нориол ярко светится в полости трещин [878].

Один из способов капиллярной люминесцентной дефектоскопии основан на различном свечении 3,6-дигидроксифталимида в твердом состоянии и в растворе. Контролируемую деталь погружают в раствор люминофора в петролейном эфире; после того, как растворитель улетучивается, дефекты имеют голубую, а вся остальная поверхность детали желтую люминесценцию [863].

При дефектоскопии материалов со сквозной пористостью (бетон, горные породы, керамика, огнеупоры) применяют суспензии люминофоров, например 2,2'-дигидроокси-1,1'-нафталъазина, в воде с добавками эмульгаторов ОП-7 или ОП-10. Люминесцентные частицы оседают по краям дефектов. Метод дает возможность выявить трещины шириной 2—150 мкм [866, 878].

Авторы работы [879] применили для дефектоскопии бетона и железобетона пасту, состоящую из смеси раствора 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола в вазелиновом масле с оксидом магния. Предложенный ими метод позволяет фиксировать особенности строения, характер расположения и размер дефектов и в ряде случаев глубину проникновения их в бетон.

Для обнаружения тонких трещин в огнеупорных изделиях предложен метод, основанный на скорости исчезновения люминесценции пенетранта, поглощаемого трещинами. Пенетрантом служит раствор дефектоля золотисто-желтого в смеси трансформаторного масла с керосином и бензином. Через несколько секунд после смачивания изделия индикаторной жидкостью на светлом фоне появляются темные полосы, соответствующие расположению трещин, которые быстрее впитывают жидкость. Для выявления дефектов в алмазах на их поверхность под вакуумом наносят расплав люминофора, например 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталъазина [880].

При строительстве судов из стеклопластика часто приходится проводить повторный дефектоскопический контроль. Большинство известных пенетрантов для этого непригодно, так как после первого дефектоскопирования они оставляют на поверхности стеклопластика интенсивно светящиеся участки. Этого недостатка лишены пенетранты, в которых в качестве люминофоров применены ω' , ω'' , ω''' -триарилзамещенные 1,3,5-тривинилбензола, например 1,3,5-[ω' , ω'' -ди(4-бифенилил)- ω''' -(9-антрил)]тривинилбензол [881]. Эти люминофоры под УФ-лучами легко претерпевают различные фотопревращения, сопровождающиеся потерей желто-зеленой флуоресценции пенетранта. Поэтому пенетрант после УФ-облучения в процессе контроля не оставляет на поверхности стеклопластика желто-зеленого светящегося фона.

Представляет интерес люминесцентно-цветовой метод капиллярной дефектоскопии, соединяющий в себе достоинства лю-

минесцентного и цветового методов [871]. В качестве пенетранта используют насыщенный раствор родамина С в этаноле с добавками поверхностно-активных веществ. Люминесцентный вариант метода включает осмотр дефектоскопируемой детали в УФ-свете, а цветной вариант — той же детали в дневном свете. Комбинация обоих вариантов дает более надежные результаты. Для люминесцентно-цветового метода предложены различные наборы дефектоскопических материалов, различающиеся пленочными проявителями [882].

Капиллярный метод можно использовать не только для дефектоскопии поверхностных трещин, но и для выявления сквозных дефектов, например, в сварных швах: пенетрант наносится на деталь с одной стороны шва, а наблюдение под УФ-лучами ведут с другой.

Аналогичным образом можно осуществлять контроль герметичности различных емкостей, причем во многих случаях, когда другие методы оказываются непригодными. Так, применяя аммиачный раствор флуоресцеина, удалось надежно определить течи в конструкциях ядерных установок, имеющих сложные конфигурации с большим числом сварных швов [883]. Для контроля герметичности электровакуумных приборов использован люминофор красного свечения 4-(4'-диметиламинобензилиден)-2-фениллоксазол-5-он [452].

Согласно [884] при проверке герметичности резервуаров с жидкостями на их внешнюю поверхность наносят летучий растворитель, содержащий вещество, флуоресцирующее только в растворенном состоянии. После испарения растворителя флуоресценция исчезает, но при наличии в резервуаре течи выходящая из него жидкость растворяет люминофор и появляется флуоресценция. Тот же принцип использован в патенте [885, 886]. На наружную поверхность контролируемой емкости наносят порошкообразную смесь диоксида кремния с тальком или другой носитель, содержащий люминофор, светящийся только в растворах. При просачивании жидкости в местах дефектов появляется флуоресценция. Поверхность резервуара для удаления излишков порошка обдувают воздухом и затем осматривают в УФ-лучах.

Для проверки герметичности может быть использован также газолюминесцентный метод, основанный на взаимодействии нелюминесцентного индикаторного состава с газом, находящимся под давлением внутри контролируемой емкости. В местах течи газ выходит на поверхность изделия и реагирует с нанесенным на нее индикаторным составом. Появляется люминесценция, хорошо заметная под УФ-лучами. Известно, например, применение для этой цели состава, содержащего салициловый альдегид [887] или его бисульфитное соединение [888], а в качестве контрольного газа — воздушно-аммиачной смеси. Модификацией этого метода является использование индикаторного состава, состоящего из люминола, пероксида водорода и хлори-

да кобальта. При его взаимодействии с воздушно-аммиачной смесью появляется хемилюминесценция [889].

По продолжительности прохождения люминесцирующей жидкости через образец можно судить о качестве газобетона и других пористых материалов, о величине их пор.

Важной характеристикой химической стойкости материалов для гуммирования, применяемых в химической аппаратуре, является глубина и скорость проникновения в них агрессивных жидкостей. Для исследования этих свойств в светлых и прозрачных материалах оказался эффективным метод, основанный на наблюдении люминесценции проникающих жидкостей [890]. Предложен метод, позволяющий проследить проникновение нелюминесцентных агрессивных сред в материалы для гуммирования, в том числе содержащие черные наполнители. В каучукоподобные смеси (компаунды) вводят органические люминофоры пиразолинового ряда, которые под действием агрессивных сред изменяют цвет свечения [891].

Наряду с капиллярно-люминесцентным получил большое развитие магнитно-люминесцентный метод, применяемый для дефектоскопии изделий из ферромагнитных материалов.

При намагничивании этих изделий в зоне дефектов создается повышенная напряженность магнитного поля. Это вызывает тем, что магнитная проницаемость трещин меньше, чем остальной массы контролируемого объекта, магнитный поток рассеивается на трещинах, и по краям дефектов образуются магнитные полюса. Если глубина трещины составляет несколько долей миллиметра, то ее поле распространяется на высоту 1—2 мм от поверхности изделия [892].

При нанесении на деталь магнитно-люминесцентного порошка, его суспензии в воде или органических жидкостях частицы порошка притягиваются к краям трещин и появляется возможность обнаружить дефекты по свечению под УФ-светом. С помощью магнитно-люминесцентных материалов могут быть выявлены поверхностные дефекты шириной порядка десятых долей микрометра.

В разных странах созданы эффективные магнитно-люминесцентные порошки и пасты, широко применяемые в ряде отраслей машиностроения. Общим компонентом многих из них является магнитный порошок оксидов железа. Известно использование для этой цели карбонильного железа [893] и нержавеющей стали [894].

Предложена [895] магнитно-люминесцентная композиция, состоящая из порошков железа и Fe_3O_4 , труднорастворимого в органических средах люминофора и жидкого клеящего лака. Смесь растирают до полного высыхания лака и просеивают. Полученный магнитно-люминесцентный порошок применяют в виде водной суспензии.

Интересен способ получения магнитно-люминесцентного порошка, предназначенного для использования в аэрозолях с CO_2 ,

предложенный в патенте [894]. В суспензию порошка из нержавеющей стали или железа с заданным диаметром зерен в водно-спиртовом растворе ароматического *o*-гидроксиальдегида прибавляют гидразингидрат; образующийся люминофор покрывает зерна порошка.

Описан способ приготовления магнитно-люминесцентного порошка, в котором люминофор желто-зеленого свечения находится в виде тонкой взвеси в пленке полиметилметакрилата, покрывающей частицы магнитного порошка [896]. Смесь Fe_3O_4 с 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазолом или 3-метоксибензантроном обрабатывают 1%-ным раствором полиметилметакрилата в метиленхлориде и затем удаляют растворитель при комнатной температуре под небольшим вакуумом. Полученный порошок может быть превращен в магнитно-люминесцентную пасту смешением с глицерином, смачивателем, антивспенивателем и некоторыми другими добавками. Паста перед применением переводится в водную суспензию, в которую опускают намагниченную испытываемую деталь. После извлечения из суспензии деталь осматривают под УФ-лучами.

Магнитно-люминесцентная дефектоскопия позволяет выявить тонкие шлифовочные и усталостные трещины, волосовины, несовершенство сварных швов и другие дефекты [895].

Замена в дефектоскопии ферромагнитных материалов черного магнитного порошка люминесцентными порошками позволила значительно повысить эффективность контроля, так как контраст между темным фоном поверхности детали и интенсивно светящимся порошком в зонах дефектов гораздо больше, чем при использовании нелюминесцентного порошка.

ГЛАВА 14

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ В ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

При хемилюминесценции (ХЛ), представляющей собой одну из разновидностей люминесценции, частицы, излучающие свет, образуются в результате химической реакции или переноса энергии с химически возбужденного продукта реакции на способный люминесцировать акцептор [897].

Для возникновения ХЛ необходимо, чтобы энергия экзотермической реакции была достаточной для возбуждения молекул промежуточных или конечных продуктов реакции. Большинство жидкофазных ХЛ-реакций — это реакции окисления органических веществ кислородом или пероксидом водорода; иногда

окислителем служат озон, гипохлорит натрия, различные пероксидные соединения. В некоторых хемилюминесцентных реакциях участвуют катализаторы.

Остановимся на хемилюминесценции применительно к фотолюминофорам, т. е. рассмотрим случаи, когда люминофоры участвуют в ХЛ-композициях или образуются в процессе ХЛ-реакций.

Примерами реакций, продуктами которых являются люминофоры, может служить окисление люминола или люцигенина (N,N' -диметил-9,9'-диакридилил нитрат) пероксидом водорода в водно-щелочной среде. В кислых и нейтральных растворах при УФ-возбуждении люминол флуоресцирует голубым, а люцигенин — зеленым светом. В щелочной среде люминесценция появляется при взаимодействии с пероксидом водорода или другими окислителями.

Люминесцентным продуктом реакции люминола с пероксидом водорода является 3-аминофталат-ион [898], а при окислении люцигенина образуется N -метилакридон [899]. Выходы ХЛ в этих реакциях невелики и составляют 0,01—0,02 фотона на молекулу люминола или люцигенина. Тем не менее эти реакции широко применяют в аналитической химии и служат основой количественного анализа соединений, которые их катализируют или, наоборот, ингибируют. С их помощью определяют пероксиды, различные катионы и анионы (гл. 15), фенолы, амины и другие продукты.

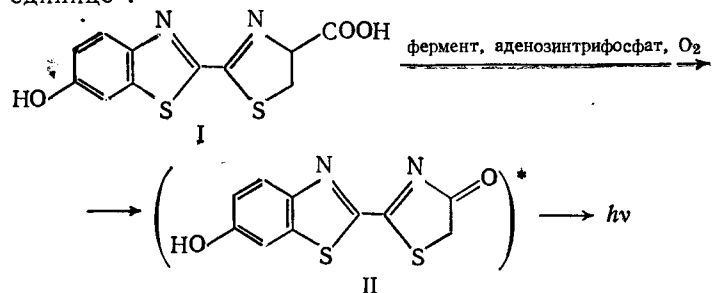
Несмотря на большое число публикаций по исследованию ХЛ-реакций, протекающих с участием люминола, и применению этих реакций, интерес к люминолу и другим производным фталгидраза не ослабевает. Так, в работе [900] изучено влияние различных анионов на окисление люминола пероксидом водорода в присутствии катализатора — солей трехвалентного хрома. Фтор-, хлор- и сульфат-ионы увеличивают интенсивность свечения этой композиции в 1,4—1,5 раза, а ион брома — в 8 раз. В то же время фосфат-ион ингибирует хемилюминесценцию. Исследована ХЛ, возникающая при окислении люминола дифторидом ксенона и тетранитрометаном в присутствии пероксида водорода, а также гипохлоритом натрия с пероксидом водорода или без нее [901]. При исследовании ХЛ люминола в реакции с перкаприновой кислотой было обращено внимание на каталитическое влияние различных катионов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+) и показано, что это влияние определяется их способностью разлагать перкислоту [902].

Наряду с люминолом в ХЛ-реакциях исследованы другие производные фталгидраза, в частности, гидразиды 3-гидроксифталевой [903], и 4-диметиламинофталевой [904] кислот. Гидразид 3-гидроксифталевой кислоты в водных сильнощелочных растворах окисляется кислородом с высоким выходом хемилюминесценции. Скорость его окисления пропорциональна

концентрациям кислорода и ионизированной формы гидразида [903]. При окислении 4-диметиламинофталгидразида гипохлоритом натрия эмиттером света является 4-диметиламинофталевая кислота; спектр ХЛ совпадает со спектром ее флуоресценции [905]. Абсолютный квантовый выход эмиттера в этой реакции, измеренный методом переноса энергии электронного возбуждения на флуоресцеин, также совпадает с квантовым выходом 4-диметиламинофталевой кислоты [906].

Окисление гидразидов *o*-гидроксикарбоновых кислот, у которых в отличие от производных фталгидразида гидразидная группировка не имеет циклического строения, гипохлоритом натрия также сопровождается хемилюминесценцией. Наиболее яркое зеленое свечение отмечено при окислении 5-бромсалицилальгидразидов бензойной и *n*-хлорбензойной кислот. На основе этой реакции разработан метод определения свободного хлора в водопроводной воде [907].

В светоносных органах летающих насекомых — светляков происходит ферментативное окисление люциферинов. Люциферин мушки *Photinus pyralis* (I) имеет сравнительно несложную структуру. Квантовый выход продукта его окисления (II) близок к единице*.



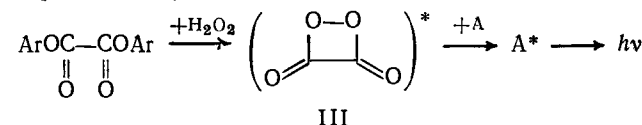
Биолюминесценция люциферина, выделенного из светоносных органов светляка, позволяет определить ничтожные концентрации (до 10^{-11} г/мл) аденозинтрифосфата — универсального переносчика энергии в живых организмах и растениях [908].

Во многих реакциях образуются электронно-возбужденные продукты с очень слабой люминесценцией. В этих случаях введением удачно подобранного акцептора-люминофора можно повысить яркость свечения. К числу таких реакций относится окисление углеводов молекулярным кислородом, при котором с небольшим выходом образуются карбонильные соединения в триплетном состоянии. При окислении этилбензола общий выход ХЛ составляет 10^{-7} , но в результате триплет-синглетного переноса энергии на люминофоры, например на 9,10-дибромантрацен, и эффективного свечения этих люминофоров ХЛ усиливается на три порядка [909]. Этот же люминофор служит активизирующей добавкой при жидкофазном окислении кислоро-

дом воздуха псевдокумола в уксусной кислоте в присутствии азо-бис(бутиронитрила) как инициатора реакции [910].

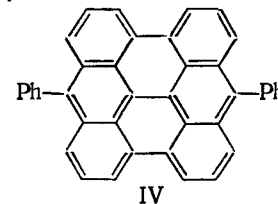
В качестве люминофоров-акцепторов в ХЛ-композициях в большинстве случаев используют многоядерные ароматические углеводороды, их замещенные и производные. Важнейшим условием их применимости в таких композициях является наряду с высоким квантовым выходом достаточная химическая устойчивость в условиях ХЛ-реакций. Они должны обладать значительной растворимостью в этих композициях, а их люминесценция не должна тушиться соединениями, участвующими в ХЛ-реакциях, и образующимися в них промежуточными продуктами.

Наиболее яркую хемилюминесценцию в присутствии люминофоров дает окисление арилоксалатов пероксидом водорода [911]. Актом возбуждения в этой реакции считается распад промежуточно образующегося диоксетаниона (III) на две молекулы CO_2 . Люминофор служит катализатором распада. Молекулы CO_2 не имеют подходящих электронно-возбужденных уровней, которые могли бы воспринять энергию реакции; эту функцию выполняет люминофор-акцептор (A), например 9,10-дифенилантрацен или рубрен, который затем эффективно отдает энергию возбуждения в виде излучения:



Описаны ХЛ-композиции на основе различных оксалатов, например бис(2-нитрофенил)оксалата [912], включающие в большинстве случаев люминофоры антраценового ряда [913, 914]. Эти композиции служат химическими источниками света с яркой и длительной ХЛ, продолжающейся несколько часов. К числу наиболее эффективных люминофоров, применяемых для этой цели, принадлежат 9,10-бис(фенилэтинил)антрацен, его алкильные, метокси- и галогензамещенные; иногда их применяют вместе с люминофорами более коротковолнового свечения.

Люминесценция этих соединений лежит в желто-зеленой, желтой и оранжевой областях спектра [912—914]. В красной и ИК-областях люминесцируют ХЛ-композиции, содержащие виолантрон и его алкоксизамещенные, а также 4,11-дифенилбисантрон (IV) [109]:



* В данном случае имеет место биолюминесценция — частный случай ХЛ.

Исследование некоторых ХЛ-реакций позволило сравнить активирующее влияние разных люминофоров. Более чем стократного увеличения интенсивности ХЛ α -пероксилактонов можно добиться в присутствии рубрена. При замене рубрена другими соединениями с конденсированными бензольными ядрами интенсивность свечения падает в ряду: рубрен > нафтацен > перилен > 9,10-дифенилантрацен [915]. По данным [916], в этом случае имеют место два конкурирующих механизма химического возбуждения: процесс переноса энергии при мономолекулярном разложении α -пероксилактона и более эффективный (в 50 раз) процесс возбуждения люминесценции, включающий бимолекулярную реакцию между флуоресцирующим веществом и α -пероксилактоном. В последнем случае люминофор усиливает ХЛ, являясь катализатором разложения пероксилактона.

Изучена хемилюминесценция при взаимодействии ароматических углеводородов с дифеноилпероксидом. Скорость этого процесса возрастает в ряду: коронен < 9,10-дифенилантрацен < перилен < нафтацен < рубрен. Спектр ХЛ обычно совпадает со спектром флуоресценции углеводорода. насыщение реагирующего раствора кислородом приводит лишь к незначительному уменьшению интенсивности ХЛ, связанному с дезактивацией синглетных возбужденных состояний углеводородов. Высказано предположение, что аналогичное взаимодействие наблюдается в реакциях арилоксалатов с пероксидом водорода в присутствии люминофоров [917].

Мы уже упоминали об активирующем действии 9,10-дибромантрацена в реакциях окисления этилбензола и псевдокумола молекулярным кислородом. При окислении кислородом алюминийорганических соединений типа R_3Al ($R = C_2H_5$, *изо* = C_4H_9 и др.) этот активатор также увеличивает яркость свечения на два порядка; спектр ХЛ идентичен спектру флуоресценции активатора [918].

9,10-Дибромантрацен и 9,10-дифенилантрацен используют в ХЛ-композициях при окислении кислородом кетонов и карбоновых кислот [919] и при катализируемом метилатом натрия разложении α -гидропероксикетонов [920]. В последнем случае в качестве активаторов применяют также ксантеновые красители, но эффективность активации падает от дибромантрацена к дифенилантрацену, эозину и флуоресцеину.

Изучена тройная ХЛ-система, содержащая в бензольном растворе тетраметил-1,2-диоксетан, 9,10-дибромантрацен и рубрен. Добавление 9,10-дибромантрацена в эту систему приводит к повышению интенсивности свечения рубрена. Этот эффект связывают с переносом энергии от триплетных молекул ацетона, образующихся при разложении тетраметил-1,2-диоксетана, к синглетным молекулам дибромантрацена, а затем уже к рубрену [921].

По-видимому, люминофоры-активаторы можно использовать и во многих других реакциях, в частности, там, где получают

диоксетановые производные. Образование последних установлено, например, при окислении 1,10-фенантролина пероксидом водорода в щелочных средах [922] и предполагается в качестве одного из возможных путей течения процесса озонирования N,N' -диметил-9,9'-биакридилидена, получающегося на первой стадии окисления люцигенина в N -метилакридон [923].

Число фотолуминофоров, используемых в ХЛ-композициях, пока сравнительно невелико, но, безусловно, будет расширяться с дальнейшим развитием исследований в этой области.

ЭЛЕКТРОФЛОРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

В последнее время все больше внимание исследователей привлекает электрохемилюминесценция (ЭХЛ), сущность которой состоит в изменении люминесцентных и электрических характеристик ЭХЛ-элементов при прохождении через них электрического тока.

ЭХЛ-элемент представляет собой электролитическую ячейку, состоящую из двух индифферентных электродов, помещенных в корпус из диэлектрика, имеющий оптический вывод и заполненный электрофлорной композицией, состоящей из электрофлора (активатора), растворителя и электролита. Электрофлорная композиция образует с материалом электродов окислительно-восстановительную систему, в которой при электролизе появляется люминесценция.

Упрощенно механизм ЭХЛ можно описать с помощью следующих реакций:



где A и Q — соответственно молекулы электрофлора и тушителя; A^+ и A^- — катион- и анион-радикалы активатора; Q' — молекулы тушителя, принявшие энергию возбужденной молекулы электрофлора.

Электролиз электрофлорных композиций может осуществляться постоянным, но более эффективно переменным током.

В качестве электрофлоров применяют различные органические люминесцентные соединения. Молекулы этих соединений должны обратимо окисляться и восстанавливаться в электродных реакциях. Хотя между квантовым выходом флуоресценции электрофлоров и интенсивностью ЭХЛ нет явной корреляции, электрофлор должен обладать высоким квантовым выходом в растворителе, применяемом в ЭХЛ-композиции. Существенную роль при выборе активаторов играет стабильность их ион-радикалов.

Четкая связь между строением и ЭХЛ органических люминофоров не установлена. Известно несколько сот электрофлор-

ров, но лишь немногие из них позволяют достаточно эффективно преобразовывать электрическую энергию в световую. В большинстве случаев это многоядерные ароматические углеводороды и гетероциклические соединения.

Одним из лучших электрофлоров является рубрен ($\lambda_{\text{макс}} \text{ЭХЛ} = 565 \text{ нм}$), имеющий эффективность преобразования $\sim 8,7\%$. Наряду с ним, по обобщенным данным, приведенным в [924], следует отметить 9,10-дифенилантрацен и N-метилакридон (430—435 нм), 2-метил-1,4-дистирилбензол (454 нм), перилен (455*, 476, 520 нм), тетрафенилфуран (408, 480 нм), 1,5-дифенил-3-стирил-2-пиразолин (505 нм), 1,3,4,7-тетрафенил-изобензофуран (530 нм) и некоторые другие соединения, обладающие интенсивной ЭХЛ при значительной стабильности ион-радикалов.

Апротонные органические растворители и электролиты, применяемые в ЭХЛ-композициях, должны быть электрохимически инертны — их потенциалы окисления и восстановления выше, чем у электрофлоров. Растворители должны обладать значительным дипольным моментом, высокой способностью сольватировать катионы и диэлектрической проницаемостью, достаточной для диссоциации электролита и в то же время не препятствующей ассоциации разнополярных ион-радикалов, которая предшествует переносу электрона; в них должен быть хорошо растворим электролит. Для большинства указанных электрофлоров растворителем служит диметилформамид, а электролитом — тетрабутиламмонийперхлорат или хлорид лития.

Максимумы ЭХЛ и фотолюминесценция в данном растворителе в большинстве случаев совпадают. Времена жизни катион- и анион-радикалов колеблются в довольно широких пределах и составляют, например, для анионов 1,6-бис(диметиламино)пирена и 1,3,4,7-тетрафенилизобензофурана соответственно 2—3 и 15 с [924].

Перспективны композиции, в которых электрофлорами служат арилэтиленовые производные 2,5-диариллоксазолов и 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов (см. гл. 4), дающие фиолетовую и синюю ЭХЛ [925]. При введении в арилэтиленовый фрагмент между арильным радикалом и виниленовой группой фуранового ядра ЭХЛ смещается в зеленую область [926].

1,3,5-Трифенил-2-пиразолин в диметилформамиде имеет зеленую ЭХЛ в отличие от синей фотолюминесценции в том же растворителе. Подробное спектроскопическое и электрохимическое исследование показало, что изменение цвета свечения является следствием образования 4,4'-бис(3,5-дифенил-2-пиразолинил-1)бифенила. Аналогичным образом ведут себя и другие триарилпиразолины при отсутствии заместителей в *para*-положении 1-арильного радикала [927].

Описаны ЭХЛ-элементы, содержащие многокомпонентные активаторы. Применение веществ Д и А, у которых стабильными являются ион-радикалы D^- и A^+ или D^+ и A^- и соблюдены энергетические условия переноса электронов от донора к акцептору, приводит к образованию возбужденной молекулы акцептора со значительным увеличением квантового выхода ЭХЛ [928]. Примером таких композиций могут служить бинарные системы, в которых в роли доноров выступают замещенные 1,3,5-триарил-2-пиразолины, а акцепторами являются полициклические ароматические углеводороды (перилен, пирен, антрацен, 9,10-дифенилантрацен и др.) [929].

Несмотря на то, что исследования ЭХЛ начали развиваться сравнительно недавно, уже предложен ряд областей ее возможного применения [924]. К ним относятся использование ЭХЛ как метода анализа в биофизике и спектроскопии, создание электрохимических моделей нейронов в бионике, измерение локальной и средней скоростей переноса массы и тепла в гидродинамике, электрохимические устройства для индикации в электронной технике. Электрофлорные композиции можно применять в устройствах для преобразования неэлектрических воздействий в электрический сигнал и для исследования распределения потенциала по поверхности электрода. В связи с последней важной областью применения электрофлорных композиций может стать ЭХЛ-дефектоскопия, позволяющая контролировать поверхность покрытий. Метод основан на повышении интенсивности ЭХЛ в углублениях или микротрещинах на поверхности электрода из-за более высокой плотности в них фарадеевского тока.

Показана возможность применения электрофлорных композиций для создания ЭХЛ-лазеров. Возбужденные молекулы, возникающие в ЭХЛ-системах при рекомбинации положительных и отрицательных ион-радикалов, генерируют стимулированное излучение при переходе в состояния с более низкой энергией [930].

ГЛАВА 15

ЛЮМИНОФОРЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Одна из областей практического применения люминофоров — использование их для флуориметрического определения весьма малых количеств неорганических веществ. Фотолюминесцентный (флуоресцентный) анализ характеризуется относительной простотой аппаратуры, очень высокой чувствительностью и применяется для определения микрокомпонентов веществ особой

* Главный максимум.

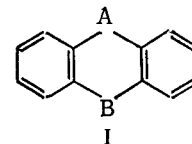
чистоты, проб минерального сырья и продуктов его технологической переработки, а также металлов и сплавов; при анализе почв, воздуха, биологических и многих других веществ [5, 931—933]. Флуоресцентные реакции того или иного типа предложены для определения почти всех элементов Периодической системы; около 50 из них можно определять или открывать при помощи люминофоров. Чувствительность количественного определения около двух десятков элементов достигает сотых и даже тысячных долей микрограмма в конечном объеме анализируемого раствора.

Наиболее часто используемые виды флуоресцентного анализа с применением люминофоров — флуориметрия (прямое измерение интенсивности флуоресценции анализируемых растворов), титрование с флуоресцентными индикаторами, изменяющимися в точке эквивалентности цвет (в некоторых случаях — интенсивность свечения) титруемого раствора, и хемилюминесцентные определения.

Флуориметрия основана на пропорциональности интенсивности фотолюминесценции анализируемой пробы количеству определяемого вещества. Измерению фотолюминесценции предшествует взаимодействие флуоресцентного реагента — люминофора с определяемым компонентом сложной смеси. Результат такого взаимодействия проявляется в тушении флуоресценции, изменении ее цвета или интенсивности или в появлении свечения экстрактов, извлекаемых из водных фаз, содержащих определяемое вещество и люминофор. Тушение флуоресценции обычно происходит в результате окисления люминофора определяемым веществом или образования нелюминесцентного соединения. Изменение цвета или интенсивности свечения вызывается комплексобразованием; для этого молекула люминофора должна содержать солеобразующую группу (ОН, SH, NH или др.), реагирующую с определяемым ионом, и комплексобразующую группу (=O, —OH, =N—, —NH₂, =S и др.) замыкающую его в цикл (обычно пяти- или шестичленный). В основе экстракционно-флуориметрических методов лежит образование ионных ассоциатов между люминесцентным катионом (или анионом) люминофора и крупным комплексным анионом (или соответственно катионом) определяемого элемента; получающийся ассоциат экстрагируют подходящим органическим растворителем, а избыток непрореагировавшего люминофора остается в исходной водной фазе. Большое число практически важных флуоресцентных реакций основано на использовании нелюминесцентных реагентов, у которых способность к флуоресценции возникает в результате комплексобразования с определяемым ионом; поскольку эти реагенты не принадлежат к числу люминофоров, они далее не рассматриваются.

В практике флуоресцентного анализа наиболее распространены экстракционно-флуориметрические методы. Используемые в них реагенты — люминофоры, как правило, содержат три ше-

стичленных цикла общего вида



В зависимости от мостиков А и В они принадлежат к следующим классам красителей:

А	В	Кольцевая структура	Класс красителей
CO	CO	Антрацен	Амино- и гидроксидантрахиноновые
CR ₂	○	Ксантен	Аминоксантенные — пиронин, родамин
CR ₂	○	•	Гидроксидантрахиноновые — флуоресцеин и его производные
CH	N	Акридин	Акридиновые
N	N	Феназин	Сафранины

Меньше применяют в флуориметрии люминофоры с пятичленным гетероциклом (некоторые азолы) и соединения с СО-группой — ароматические альдегиды, кетоны, кислоты, флавоны и др. В качестве флуоресцентных индикаторов нашли применение преимущественно полициклические соединения различных классов. Можно полагать, что введение соле- и комплексобразующих групп в некоторые из рассмотренных в предыдущих главах люминофоров значительно увеличит число ценных флуориметрических реагентов.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Аминоксантенные красители. Одними из первых в практике люминесцентного анализа начали применять основные красители — родамин (Р); в настоящее время они занимают первое место по числу (около 30) определяемых с их помощью элементов (рис. 14). Принцип их действия при флуориметрическом определении следующий. Определяемый элемент переводят в ацидокомплекс типа $[MX_n]^-$ (обычно галогенидный, например $[AgBr_2]^-$, $[CaCl_4]^-$, $[TaF_5]^-$, $[SbCl_6]^-$, но иногда используют и более сложные анионы — MoO_4^{2-} , салицилат-ион и т. д.); затем создают требуемую кислотность среды, вводят люминесцентный реагент, извлекают образующийся ассоциат $[MX_n]^-P$ подходящим органическим растворителем и измеряют в строго установленных условиях интенсивность флуоресценции экстракта. Во всех известных до сих пор реакциях соотношение в ассоциатах $M:P=1:1$. Для расчета количества определяемого элемента анализу подвергают ряд эталонных растворов с известным содержанием элемента и флуориметрируют их экстракты, строят градуировочный график в координатах интенсивность флуоресценции — количество определяемого вещества,

Li	Be											B	C	N	O	F																					
		1	2	3	4	5											Al	Si	P	S	Cl																
Na	Mg											Zn	Ga	Ge	As	Se	Br																				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br																					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I																					
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At																					
Fr	Ra	Th											U											La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	III	IV	V	VI	VII																					

Рис. 14. Количественное флуориметрическое определение элементов с применением аминоксантовых основных красителей (1), других основных шестичленных гетероциклических красителей (2), гидроксиксантовых красителей (3), люминофоров других классов (4).

затем флуориметрируют экстракт пробы. Иногда используют способ добавок или иные принятые в химическом анализе приемы; в простейшем случае при УФ-облучении визуально сравнивают флуоресценцию проб и эталонной шкалы.

Типичные спектры поглощения и флуоресценции водных растворов родаминовых красителей представлены на рис. 15. Значения $\lambda_{\text{макс}}$ экстрактов ассоциатов мало (обычно не более чем на 5 нм) отличаются от таковых водных растворов тех же реагентов; для практических целей можно полагать, что $\lambda_{\text{макс}}$ ассоциатов с одним и тем же красителем не зависит от входящего в их состав элемента.

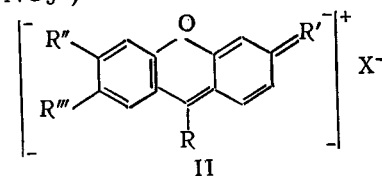
На рис. 15 видно, что поглощение в видимой части спектра значительно больше, чем в УФ-области при 366 нм. Поэтому при облучении источником со сплошным спектром испускания в области около $\lambda_{\text{макс}}$ количество поглощенной веществом световой энергии и, следовательно (при прочих равных условиях), яркость флуоресценции многократно повышается (например, для родамина С — в 10—20 раз). В связи с этим эффективно использование флуориметров, в которых источником возбуждения служит лампа накаливания; таков прибор ФО-1 со свето-

Таблица 9. Максимумы поглощения и флуоресценции аминоксантовых красителей

Краситель	R	R'	R''	R'''	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	
					поглощение	флуоресценция
Пировин Ж	H	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	520	560
Родамин 4Ж	C ₆ H ₄ COOC ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	NHC ₂ H ₅	H	560	570
Родамин 6Ж	C ₆ H ₄ COOC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	H	530	560
Родамин 3ЖО	C ₆ H ₄ COOC ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	NH ₂	CH ₃	540	560
Родамин С	C ₆ H ₄ COOH	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	H	560	585
Этилродамин С	C ₆ H ₄ COOC ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	H	565	590
Бутилродамин С	C ₆ H ₄ COOC ₄ H ₉	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	H	565	590

фильтрами, позволяющими устанавливать границу скрещивания (λ_+) около длины волны пересечения кривых поглощения и излучения анализируемых растворов (в зарубежных работах измерения выполняют преимущественно на серийных спектрофлуориметрах тех или иных фирм).

Общая формула II красителей этого класса (где X⁻ обычно Cl⁻, а иногда NO₃⁻)



Используемые в аналитических целях аминоксантовые красители, их максимумы поглощения и флуоресценции водных растворов представлены в табл. 9.

Краткая характеристика условий проведения реакции и флуориметрирования экстрактов с родаминовыми красителями, пределы определения элементов и вещества, мешающие проведению анализа, приведены в табл. 1 Приложения I.

В связи с недостаточной избирательностью большинства реакций в водную фазу вводят подходящие комплексообразова-

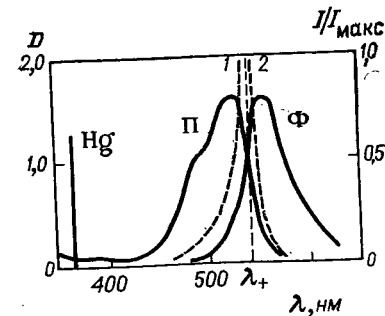


Рис. 15. Спектры поглощения (II) и флуоресценции (Φ) водного раствора родамина 6Ж и спектры пропускания первичного (1) и вторичного (2) светофильтров для флуориметрирования на приборе ФО-1 (λ_+ — граница скрещивания; Hg — линия ртутного спектра с длиной волны около 366 нм).

Таблица 10. Максимумы поглощения и флуоресценции водных растворов гидроксиксантовых красителей

Краситель	R	R'	R''	R'''	R''''	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	
						поглощения	флуоресценции
Флуоресцеин	H	H	H	H	H	495	525
5-Аминофлуоресцеин	NH ₂	H	H	H	H	460	515
Дибромфлуоресцеин	Br	Br	H	H	H	510	550
Тетрабромфлуоресцеин (эозин)	Br	Br	Br	H	H	520	565
Тетрабромдихлорфлуоресцеин (флюксин)	Br	Br	Br	Cl	H	540	575
Тетраиодфлуоресцеин (эритрозин)	I	I	I	H	H	525	575
Тетраиодтетрахлорфлуоресцеин (бенгальская роза)	I	I	I	Cl	Cl	530	565
Тетрартутьацетатфлуоресцеин	HgCOOCH ₃	HgCOOCH ₃	H	H	H	500	520
Флуорексон*	H	CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂	H	H	H	500	520

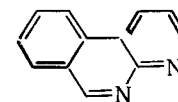
* О положении заместителей нет единого мнения.

тели или проводят предварительное (обычно экстракционное) выделение искомого элемента или мешающих примесей. Иногда определяемый элемент сначала извлекают с помощью нелюминесцентного избирательного реагента и в экстракте заменяют этот реагент люминофором встряхиванием с водным раствором последнего. Во многих случаях в отделенный от водной фазы экстракт вводят ацетон, вызывающий распад ассоциата с выделением в органическом слое свободного люминофора; это повышает устойчивость раствора во времени и выход флуоресценции красителя. Конкретные методики определения элементов и объекты, для анализа которых они использованы, приведены в монографиях [5, 932, 933] и в цитированных там многочисленных оригинальных работах.

Гидроксиксантовые красители (флуоресцеин и его галоген- и другие производные). Эти люминофоры по числу реагирующих с ними элементов занимают следующее место после родаминов, но в практике массового анализа их использование еще только начинается. По виду спектров водных растворов они в общем сходны с родаминами (см. рис. 15), но полуширина их спектра флуоресценции и стоксово смещение несколько больше.

Описаны два типа применяющихся аналитических реакций с этими соединениями: основанные на тушении флуоресценции реагента в водном растворе и на образовании ассоциатов аниона красителей с крупными катионными комплексами элементов с последующей экстракцией. В последнем случае лигандом

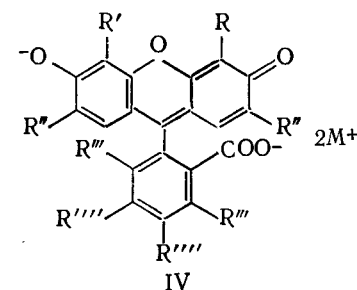
обычно служат гетероциклические слабые основания — производные пиридина, чаще всего 1,10-фенантролин (III):



III

Экстракцию проводят хлороформом, затем к экстракту добавляют ацетон, который и в этих системах стабилизирует раствор и повышает выход флуоресценции. В водной среде ассоциаты мало растворимы, но их суспензии могут быть стабилизированы защитными коллоидами, например серебра, тогда они пригодны для спектрофотометрического определения [938] (водные растворы непосредственно флуориметрировать нельзя из-за присутствия в них избытка непрореагировавшего люминофора).

Реагенты этого класса имеют следующую общую формулу:



Заместители R—R'''' у отдельных представителей, а также максимумы поглощения и излучения их водных растворов приведены в табл. 10. При растворении красителей в ацетоне максимум поглощения в большинстве случаев смещается в длинноволновую область в среднем примерно на 20 нм, максимум флуоресценции — примерно на 15 нм. Такое же смещение спектра поглощения ассоциата в водной фазе и в экстракте составляет 15—25 нм, спектра флуоресценции — около 15 нм.

В связи с тем что анионы красителей этого класса в зависимости от кислотности среды могут нести один или два отрицательных заряда, а комплексные катионы металлов с органическими основаниями имеют заряд иона металла (обычно одно- или двухзарядного), соотношение компонентов в ассоциатах (в противоположность родаминам) может быть различным.

Краткая характеристика условий флуориметрических определений с гидроксиксантовыми красителями приведена в табл. 2 Приложения I. Как и при использовании родаминов, для повышения избирательности применяют маскирующие реагенты и предварительные разделения; конкретные методики для отдельных элементов содержатся в цитированной литературе.

туре. Лейкосоединения некоторых красителей (например, флуоресцеина) применяют для определения таких окислителей, как O_2 и O_3 .

Меньшее значение в качестве флуоресцентных реагентов имеют люминофоры других классов, в большинстве случаев образующих с определяемыми элементами окрашенные и люминесцирующие внутрикомплексные соединения. Краткая аналитическая характеристика их дана также в табл. 3 Приложения I.

Гидроксиантрахиноновые красители. Обычно определяемый ион замещает водород в ОН-группе, находящейся в положении 1, и образует с хинонным кислородом шестичленный цикл; это вызывает изменение цвета флуоресценции раствора и значительное возрастание ее интенсивности. Для таких определений предложены ализариновый красный С (натриевая соль 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфокислоты), 1,4- и 1,8-дигидрокси-, 1,2,5,8-тетрагидрокси-, 1-гидрокси-4-аминоантрахиноны, карминовая кислота (производное 1,2,4,7-тетрагидроксиантрахинон-8-карбоновой кислоты) и некоторые другие замещенные антрахинона. Комплексы элементов с этими реагентами тоже можно экстрагировать подходящими растворителями, но аналитическая ценность реакции от этого не возрастает. Подобно элементам, указанным на рис. 14, в концентрированной H_2SO_4 реагирует В, в умеренно или слабокислой среде — Al, Se, Th, Zn, Zr и др., в щелочной — Be, Tl [932]; около 20 элементов образуют окрашенные, но нефлуоресцирующие соединения. В настоящее время практическое значение этих реакций невелико.

Акридиновый оранжевый образует ионные ассоциаты с ацидокомплексами Ga, Re и Tl, которые экстрагируют различными растворителями [935].

Сафранин Т экстрагируют в виде аналогичных ассоциатов с Re и Sb [935].

Азолы. С производными оксазола и тиазола, например с 2-(2-гидроксифенил)бензоксазолом и 2-(2-гидроксифенил)бензотиазолом, некоторые элементы реагируют с замещением водорода в ОН-группе и образуют шестичленный цикл путем координации с азотом. При реакции с 2-(2-пиридил)бензимидазолом образуется пятичленное кольцо, включающее два атома азота. Механизм реакции с нафтотриазолом не совсем ясен. В водных растворах комплексобразование обычно приводит к тушению флуоресценции реагента, в органической среде комплексы флуоресцируют. Чувствительность реакций этих люминофоров невелика.

Ароматические и другие соединения (альдегиды, кетоны, кислоты, их производные). С салициловым альдегидом, 2,4-дигидроксиацетофеноном (резацетофеноном), салициловой и 2-гидрокси-3-нафтойной кислотами определяемые ионы образуют шестичленные циклы (с флавонолом — пятичленное кольцо), в которых они расположены между атомами кислорода

гидроксильной и карбонильной групп, а в циклах, образующихся при реакциях с салицилальсемикарбазидом, — между кислородом ОН-группы и азотом азометиновой группировки. В результате комплексообразования в водном растворе цвет флуоресценции первых пяти реагентов переходит из зеленого в синеголубой, а у салицилальсемикарбазида — из желтого в голубой. Высокочувствительны реакции Be с 5-аминосалициловой и 2-гидрокси-3-нафтойной кислотами и Tb — с салициловой в присутствии двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА); однако для обоих элементов необходимо предварительное отделение от компонентов пробы, мешающих выполнению анализа.

Кроме указанных в табл. 3 Приложения I, описано использование для анализа таких соединений, как кумарины, дисалицилалазин, хинин и другие люминофоры, но в практике флуориметрических определений их в настоящее время почти не применяют. Не имеет практического значения и большое число качественных реакций, основанных на тушении искомым ионом флуоресценции люминофоров различных классов.

ТИТРОВАНИЕ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ ИНДИКАТОРАМИ

Флуоресцентные индикаторы применяют для установления эквивалентной точки при кислотно-основных и окислительно-восстановительных взаимодействиях, в методах осадительного и комплексометрического титрования более 35 элементов (рис. 16) [935]. В некоторых случаях одни и те же люминофоры (в частности, родамины, эозин и др.) можно использовать при различных видах титрования. Флуоресцентные индикаторы особенно полезны при работе с окрашенными или мутными жидкостями. Само титрование проводят при УФ-облучении в затемненной комнате или в соответствующих затемненных камерах (ящиках).

Кислотно-основные индикаторы. Эта группа наиболее многочисленна: в книге [931] описано 40 реагентов с изменением цвета флуоресценции в пределах $pH=0\div 13$, в монографии [933] — более 60 для области $pH=0\div 14$ (приводимые разными авторами области перехода одного и того же вещества не всегда совпадают; различия достигают 1—2 единиц pH). Области перехода некоторых индикаторов, выпускаемых Союзреактивом, представлены в табл. 11. При выборе индикатора кроме pH его перехода следует учитывать возможность гасящего действия компонентов растворов и их окраску; во избежание рефракции излучения индикатора она не должна быть дополнительной к цвету флуоресценции.

Окислительно-восстановительные индикаторы [5, 931, 933] изменяют цвет или интенсивность флуоресценции раствора в результате окисления или восстановления их молекул; в зависимости от свойств люминофора флуоресцируют его окисленная или восстановленная форма, или та и другая. Значение по-

Li	Be											B	C	N	O	F	
		1				2		3		4		Al	Si	P	S	Cl	
Na	Mg	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
Fr	Ra	Th	*La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu														
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	

Рис. 16. Количественное люминесцентное определение элементов различными методами:

1 — титрование с люминесцентными индикаторами; 2, 3 — хемилюминесцентное определение с люминолом; 4, 5 — то же с люцигенином (2, 4 — нижний предел определения менее 0,1 мкг; 3, 5 — то же для 0,1 мкг и более).

тенциала, при котором происходит переход цвета флуоресценции индикатора, зависит от кислотности среды. Предложены для применения следующие индикаторы этой группы: α -нафтофлаван, риванол, родамин 6Ж, родамин С, трипафлавин, флуоресцин, фосфин. При титровании растворами брома, иода или церия(IV), бромата, гипохлорита, перманганата можно определять железо(II) и олово(II), мышьяк(III), сурьму(III) и титан(III), ванадий(IV) и молибден(IV).

Адсорбционные индикаторы [931, 933] изменяют интенсивность или цвет флуоресценции в результате адсорбции на осадках малорастворимых веществ, образующихся в процессе титрования или при десорбции с них. Изменение степени адсорбции индикатора происходит вследствие перемены знака заряда поверхности осадка. Например, частицы $AgCl$ при избытке в растворе ионов Ag^+ заряжены положительно, а в присутствии Cl^- — отрицательно; в первом случае они адсорбируют кислотные красители, во втором — основные.

В качестве таких индикаторов описано применение более 20 люминофоров; в их числе 4-метилумбеллиферон (4-метил-7-гидроксикумарин), 2-нафтолсульфокислота, родамин С, флуо-

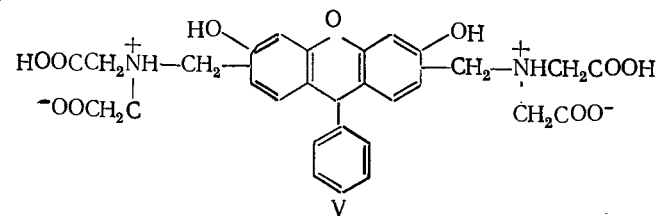
Таблица 11. Кислотно-основные индикаторы, выпускаемые Союзреактивом

Индикатор	pH области перехода	Цвет флуоресценции	
		до перехода	после перехода
3,6-Дигидроксифталимид	0,0—2,4	Синий	Зеленый
Эозин	0,0—3,0	—	Желто-зеленый
4-Этоксикаридон	1,4—3,2	Зеленый	Синий
1,5-Нафтиламинсульфамид	2,0—4,0	—	Желто-оранжевый
2-Нафтиламин	2,8—4,4	—	Фиолетовый
Диметилнафтэридин	3,2—3,8	Фиолетовый	Оранжевый
1-Нафтиламин	3,4—4,8	—	Синий
Акридин	4,8—6,6	Зеленый	Фиолетовый
Нейтральный красный	5,0—7,4	Фиолетовый	Оранжевый
4-Метилумбеллиферон	5,8—7,5	—	Синий
3,6-Дигидроксифталимид	6,0—8,0	Зеленый	Желто-зеленый
2,3-Дицианогидрохинон	6,8—8,8	Синий	Зеленый
2-Нафтол-6,8-дисульфонат калия	7,4—9,0	—	Синий
2-Нафтол-3,6-дисульфонат натрия	8,0—10,6	Зеленый	»
Акридиновый оранжевый	8,4—10,4	Оранжевый	Зеленый
1,5-Нафтиламинсульфамид	9,5—13,0	Желто-оранжевый	»
1-Амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислота, монокальневая соль	10,0—12,0	Фиолетовый	Зеленый

Примечание. Прочерк указывает на отсутствие флуоресценции.

ресцеин, хиинин, эозин, эритрозин. С их помощью титрованными растворами солей ртути(II), свинца(II) и серебра можно определять хлориды, бромиды, иодиды, роданиды, ванадаты, вольфраматы, оксалаты, ферроцианиды, фосфаты, хроматы, и наоборот, титрованными растворами анионов определять указанные соли.

Металлофлуорохромные индикаторы [5, 933] — это люминофоры, способные к комплексобразованию с титруемыми элементами. Если такой комплекс флуоресцирует, то в процессе титрования при связывании металла титрантом (например, ЭДТА) флуоресценция раствора ослабевает и в точке эквивалентности тушится. Если способностью к флуоресценции обладает не комплекс, а свободный индикатор, то конечную точку устанавливают по возникновению флуоресценции избытка индикатора. Первым для такого титрования был предложен флуорексон(V), известный также под названием кальцеин, или флуоресцеин-комплексон:



В слабкокислой, нейтральной и слабощелочной средах ($pH \leq 11$) яркая флуоресценция флуорексона гаснет при взаимодействии с катионами Co , Cu , Fe , Hg , Ni и др. В щелочной среде ($0,025$ н. KOH) индикатор не флуоресцирует, но образует ярко флуоресцирующие комплексы со щелочноземельными металлами. На этом основано чувствительное и широко применяемое титрование микрограммовых количеств кальция разбавленными растворами ЭДТА. Кроме флуорексона для комплексометрического титрования многих элементов предложены производные бензоина, бензидина, кумарина и некоторых других веществ, содержащие те же комплексобразующие группировки [5, 935].

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ [939]

В большинстве методов, применяемых в хемилюминесцентном анализе, используют люминол — гидразид 3-аминофталевой кислоты и люцигенин — нитрат N,N' -диметил-9,9-диакридила. Иногда индикаторами при титровании служат лопин (2,4,5-трифенилимидазол), редко — олеиновая кислота, пирогаллол, рибофлавин; предложены и некоторые другие вещества.

В кислых и нейтральных растворах при УФ-возбуждении люминол флуоресцирует светло-голубым, а люцигенин — зеленым светом. В щелочной среде флуоресценции нет, но при взаимодействии с H_2O_2 или другими окислителями появляется хемилюминесценция.

Определяемые вещества являются в хемилюминесцентных реакциях окислителями, катализаторами (иногда при добавлении подходящих активаторов) или ингибиторами. В первых двух случаях мерой содержания искомого элемента служит интенсивность возникающей хемилюминесценции, в последнем — степень тушения свечения раствора основных реагентов или продуктов их реакции с некоторыми веществами первых двух групп. Измерение интенсивности хемилюминесценции проводят фотоэлектрическим и фотографическим способами или визуально (при титровании с хемилюминесцентными индикаторами).

Элементы, которые можно определять по реакции с люминолом и люцигенином, отмечены на рис. 16 кружками. Из рисунка видно, что для многих из них нижний предел определения менее $0,1$ мкг; для кобальта он достигает тысячных долей, для рутения — десятитысячных долей микрограмма, а для осмия — даже $0,00001$ мкг.

Реакцию люминола с медью и H_2O_2 , образующейся в воде при воздействии на нее корпускулярного излучения, предложено использовать в дозиметрических целях [933]. Описано также определение озона в воздухе по тушению свечения люминола (флуоресцеина, фуксина), адсорбированного на силикагеле [933]; N_2O и озон (до $0,0003\%$) определяют в газах и с другими реагентами, в частности с галловой кислотой, образующей с

O_3 промежуточное активное соединение, передающее энергию возбуждения родамину С [933, 935].

В качестве индикаторов указанные хемилюминесцентные вещества используют при титровании более двух десятков элементов, отмеченных на рис. 16*. В некоторых случаях при кислотно-основных взаимодействиях применяют смесь люминола или люцигенина с родамином С или флуоресцеином; в этих системах имеет место сенсibilизированная люминесценция; первый индикатор передает энергию возбуждения второму люминофору, высвечивающему ее в виде характерного для него излучения [5].

ГЛАВА 16

ЛЮМИНОФОРЫ В БИОЛОГИИ И В МЕДИЦИНЕ

Применение люминесцентных красителей в биологии и медицине получило очень большое распространение. Области их использования и число новых методов биологических исследований, разработанных на их основе, растет необычайно быстро. Люминофоры применяют, когда нужно обнаружить или количественно определить вещество, содержащееся в биологическом объекте в очень низкой концентрации, или изучить очень мелкие объекты, находящиеся на грани разрешения светового микроскопа. Предел разрешения микроскопа — $0,2$ мкм; объекты даже с высокой концентрацией вещества, но меньше этого размера не могут быть обнаружены в проходящем свете, они видны лишь в темном поле при косом освещении (например, риккетсии или крупные вирусы). Если заставить объекты люминесцировать, то они легко обнаруживаются в люминесцентном микроскопе в виде светящихся точек на темном фоне, даже если их размеры меньше $0,2$ мкм. Кроме того, глаз, адаптированный к темноте, острее видит отдельные переходы в яркости свечения различных участков объекта. При использовании простых приборов чувствительность обнаружения веществ с помощью люминесцентных методов в сотни раз выше, чем с помощью спектрофотометрических.

Поэтому люминесцентный анализ с успехом применяют при определении очень низких концентраций некоторых лекарственных препаратов в крови или других жидкостях, при исследовании циркуляции крови, проходимости сосудов и т. д.

Люминесценцию используют и для изучения структуры различных биологических молекул, поскольку люминесцентные характеристики очень чувствительны к ее изменению и изменению окружения люминесцирующих центров. В подобных ис-

* Более подробно о хемилюминесцентных реакциях см. гл. 14.

следованиях анализируют все характеристики: квантовый выход, спектр люминесценции, поляризацию люминесценции, время жизни возбужденного состояния, миграцию энергии возбуждения и получают важные данные о структуре сложных биополимеров — белков, ДНК, РНК, ДНП (дезоксирибонуклеопротеид) и т. д. По изменению люминесценции можно судить о конформационных изменениях люминесцирующих молекул и о ходе биохимических реакций, причем, если изучаемый объект обладает люминесценцией, то эти исследования не нарушают целостности объекта [940].

Весьма важным обстоятельством при обнаружении веществ является наличие простых соотношений между интенсивностью люминесценции и количеством люминесцентного вещества. Это особенно существенно в количественной люминесцентной микроскопии, где приходится работать с неомогенными объектами, спектрофотометрическое изучение которых связано с определенными трудностями. Кроме того, люминесцентно-микроскопические методы легче автоматизировать, чем абсорбционные микроспектрофотометрические [941].

Формально методически все работы, проводимые с помощью флуоресцентных методов в биологической и медицинской практике, можно разделить на две большие группы. Первая — исследование собственной флуоресценции объекта, существовавшей или появившейся после каких-либо химических реакций. Вторая группа — введение в объект специального метчика или зонда, позволяющего следить за состоянием объекта.

Использование собственной флуоресценции позволяет изучать объект без нарушения его.

Введение флуоресцентного метчика всегда в той или иной мере искажает исходные свойства объекта, но зато позволяет работать с меньшими концентрациями или меньшими количествами вещества. Люминесценция метчиков должна быть очень специфичной, чтобы ее можно было отличить от люминесценции сопутствующих примесей. Введение метчика в определенное место молекулы или использование двух метчиков, различающихся по месту связывания, позволяет получить информацию о пространственном расположении различных участков объекта. Метчики могут играть свою роль либо растворяясь в анализируемом веществе, либо связываясь с ним адсорбционно или ковалентно. Наиболее широко употребляемые в качестве метчиков флуорохромы относятся к акридиновым и ксантоновым красителям. Введение реакционноспособной группы в молекулу этих флуорохромов позволяет превратить их из связывающихся адсорбционно в связывающиеся ковалентно.

ОБНАРУЖЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

Флуорохром, используемый для обнаружения веществ, должен, в первую очередь, обладать интенсивной люминесценцией. Флуорохромы с низким квантовым выходом не могут быть при-

годны для обнаружения следовых количеств веществ или микроорганизмов, поскольку в любой среде имеются вещества с собственной люминесценцией или тушители люминесценции.

Флуорохром должен иметь достаточно специфический и неразмытый спектр. Если спектр метчика недостаточно характерен, и к тому же перекрывается со спектром флуоресценции объекта, то использование его для обнаружения данного вещества весьма ограничено. Так, из-за сильной автофлуоресценции клеток в синей области в иммуноцитохимии меньше применяют метчики, флуоресцирующие в сине-голубой области, и значительно больше — флуоресцирующие в зеленой и оранжевой областях спектра [942].

Флуоресцентный метчик должен специфически связываться с изучаемым веществом и не должен связываться с другими, сопутствующими, веществами. Это требование особенно существенно в медицинской диагностике и люминесцентной цитохимии, где специфичность связывания метчика с изучаемым веществом, тканью или клеткой целиком определяет пригодность его для целей специфического обнаружения. Во всех случаях необходимо проводить тщательный контроль, позволяющий убедиться в том, что весь метчик действительно специфически связался, а несвязанный удален из среды. Если флуорохром соединяется с изучаемым веществом ковалентно, условия отмывки его могут быть более жесткими и интерпретация результатов будет более надежна. Довольно перспективными оказались метчики, которые не флуоресцируют в растворенном состоянии и начинают флуоресцировать только после связывания с изучаемым веществом. Таким свойством обладает 1-диметиламинонафталин-5-сульфохлорид (дансилхлорид)*, применяемый для метки белков. Еще лучшим метчиком оказался флуорескамин, флуоресцирующий только после связывания с аминокислотами и белками и не обладающий люминесценцией в растворе даже после гидролиза [943].

В медицинской диагностике широко применяют флуоресцеин. Он биологически нейтрален, поэтому его вводят в организм (в кровь или в какие-то определенные ткани), а затем, наблюдая флуоресценцию тканей, выясняют проницаемость сосудов, кровоснабжение разных участков кожи при трансплантации, границы обморожения и т. д. [944]. Наряду с флуоресцеином в медицинской диагностике применяют и некоторые другие флуорохромы: риванол, трипафлавин, акридиновый оранжевый.

Очень широкое применение нашли производные флуоресцеина и родамина в иммуноцитохимии [942]. Их использование основано на реакции с белками-антителами, по люминесценции метчика судят о путях распространения антител в организме.

* Структурные формулы основных люминофоров, применяющихся в биологии и медицине, приведены в конце данной главы, их люминесцентные характеристики — в табл. 12.

Впервые метод флуоресцентной метки антител был описан Кунсом, предложившим в качестве метчика флуоресцеинизоцианат. В дальнейшем для метки белков были предложены и многие другие флуорохромы, производящие изоцианат флуоресцеина по устойчивости и воспроизводимости результатов, получаемых с его помощью. К наиболее часто употребляемым метчикам белков относятся изотиоцианатзамещенные стильбена (флуоресцируют в синей области), флуоресцеина (флуоресцируют в зеленой области) и родамина (флуоресцируют в красной области), дихлортриазиновые производные флуоресцеина, родамина, тетраметилродамина; дансилхлорид, сульфохлориды пирена и родамина [945].

Области применения флуоресцентной метки антител довольно многочисленны, поэтому приводим лишь некоторые из них: локализация антигенов в тканях, в том числе выявление антигенов пневмококков, риккетсий и патогенных вирусов; специфическое выявление микроорганизмов (серологическая идентификация; выявление специфических антител в тканях и жидкостях организма; локализация гормонов в клетках разных органов.

Быстрое и специфическое обнаружение каких-либо веществ или организмов с использованием флуоресцентных метчиков часто выполняют с помощью люминесцентного микроскопа. В качестве метчика можно использовать комплекс красителя с антителами (комплексы флуорохром — антитело). Для прямого флуорохромирования клеток с последующим люминесцентно-микроскопическим анализом применяют акридиновый оранжевый, риванол, профлавин, примулин, аурамин и многие другие флуорохромы [946]. Например, после обработки препарата аураминол и соответствующих отмывок можно по специфической люминесценции под микроскопом быстро и четко выявлять кислотоустойчивые бактерии (туберкулез, проказа) в материале, полученном от больного.

Для обнаружения нуклеиновых кислот постоянно разрабатывают новые и совершенствуют старые методы. В течение долгого времени их окрашивали акридиновым оранжевым. За последние годы найдены или синтезированы различные флуорохромы, пригодные для люминесцентного обнаружения нуклеиновых кислот в чистом виде, например, после их хроматографического или электрофоретического разделения или в клетках. Наиболее часто употребляют для анализа нуклеиновых кислот этидийбромид, акрихин, оливомицин, *Hoechst* 33258.

В настоящее время с помощью флуоресцентно-цитохимических методик можно специфически выявлять в клетках белки, нуклеиновые кислоты, липиды, мукополисахариды, а также изучать различные элементы структуры клеток — ядро, ядрышко, цитоплазму, мембраны, митохондрии, вакуоли и т. д.

Зачастую химизм связывания флуорохрома с клетками, их структурными элементами или какими-либо веществами совершенно не ясен, но и в этих случаях флуоресцентный метод

вследствие высокой чувствительности и специфичности остается лучшим методом обнаружения и анализа различных тонких особенностей объекта. Так, несколько лет назад было обнаружено, что хромосомы человека и многих других организмов неравномерно окрашиваются по длине некоторыми флуорохромами, в первую очередь, акрихином и акрихин-ипритом [947]. Обнаруживаемые вдоль хромосом более интенсивно флуоресцирующие участки (полосы) высокоспецифичны для каждой хромосомы и воспроизводятся из опыта в опыт. Хотя механизм окрашивания до сих пор неясен, само явление настолько хорошо воспроизводимо, что в настоящее время люминесцентный анализ хромосом, флуорохромированных акрихином, используется и в медицинской диагностике и во многих других областях [948].

Акридиновый оранжевый широко применяют для цитодиагностики рака. Методики, предложенные Берталенффи и Мейселем, широко используются у нас и за рубежом для быстрого распознавания раковых клеток при массовом обследовании больных [949].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Идеальный флуорохром для количественного анализа должен обладать всеми свойствами флуорохромов, применяемых для индикации, а также рядом дополнительных. Интенсивность флуоресценции должна быть прямо пропорциональна количеству флуорохрома, которое, в свою очередь, должно быть пропорционально количеству анализируемого вещества. Поэтому в данном случае непригодны флуорохромы, обнаруживающие склонность к изменению спектров люминесценции в разных областях концентрации или при различном окружении. По этой причине, например, весьма ограничено в количественной цитохимии применение такого яркого флуорохрома, как акридиновый оранжевый.

У флуорохрома должны отсутствовать концентрационное тушение, реабсорбция излучаемого им света, он не должен выцветать под действием возбуждающего излучения в момент измерения.

По нашему мнению, лучшими флуорохромами являются те, которые состоят из двух частей: активной части, обуславливающей специфичность и стехиометричность реакции флуорохрома с веществом, и хромофорной части, определяющей цвет и интенсивность флуоресценции всей молекулы в целом [950]. Активная группировка может быть сульфохлоридной или триазинилхлоридной для определения NH_2 -групп, иодацетильной или малеинимидной для анализа SH-групп, аминной для выявления альдегидов по реакции Шиффа и т. д. В тех случаях, когда хромофорная и активная группировки пространственно удалены друг от друга, флуоресценция продукта взаимодействия флуорохрома с веществом прямо пропорциональна его количе-

ству. Такими свойствами обладает ряд флуорохромов, применяемых в люминесцентной цитохимии для количественного анализа ДНК, белков, РНК [940, 946, 950]. Для некоторых целей, например для определения белков, пригодны флуорохромы не ковалентно, а адсорбиционно связывающиеся с веществом: примулин или берберинсульфат. Для определения ДНК используют этидийбромид. Однако в этом случае с помощью строгого контроля необходимо убедиться, что флуорохром не связан с какими-либо примесями. Такой же контроль следует осуществлять при количественном определении липидов с помощью флуорохромов, растворяющихся в липидной фракции клеток [952].

Очень часто флуорохромы применяют для количественного определения малых количеств выделенных и очищенных веществ (белков, нуклеиновых кислот, аминокислот, лекарственных веществ). В этом случае требования к постоянству квантового выхода красителя и его спектра люминесценции в различном окружении несколько ниже, так как для каждого отдельного метода и вещества можно с помощью эталонов сделать пересчет на абсолютные значения. Именно так поступают при использовании дансилхлорида или флуорескамина в количественной хроматографии белков и аминокислот. Количественное определение белков и аминокислот по интенсивности люминесценции связанных с ними флуорохромов в настоящее время применяют не только в биохимии и медицине, но и в сельском хозяйстве [953].

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВ И ИХ АКТИВНОСТИ

Для изучения химической структуры сложных биомолекул с успехом используют флуорохромы, флуоресцентные параметры которых значительно изменяются при взаимодействии с биополимером или при изменении конформации молекул биополимера.

Число метчиков, применяемых в настоящее время для изучения конформации сложных молекул, очень велико. Для ряда задач используют некоторые из флуорохромов, применяемых для количественного анализа, в первую очередь дансилхлорид и флуоресцеинизотиоцианат, ковалентно связывающиеся с аминок- и иминогруппами белков. Достоинством метчиков с активной группой является то, что место их локализации в биополимере точно известно. Это значительно упрощает интерпретацию получаемых результатов.

Для изучения структуры нуклеиновых кислот и комплексов нуклеиновых кислот с белками применяют акридиновый оранжевый. Он связывается с нуклеиновыми кислотами независимо от их нуклеотидного состава, но в зависимости от того, к одноцепочечным или двухцепочечным участкам он присоединился, люминесцирует соответственно в зеленой или красной области.

Акрихин, так же как и акридиновый оранжевый, связывается равномерно с ДНК, но флуоресцирует с большим квантовым выходом в местах с преимущественным содержанием пар аденин—тимин (А—Т-пар). Флуорохром Hoechst 33258 связывается преимущественно с участками ДНК, содержащими повышенное количество А—Т-пар, а оливомицин и 7-аминоактиномицин Д связываются с участками ДНК, содержащими повышенное количество пар гуанин—цитозин (Г—Ц-пар) [954]. Таким образом, изучая люминесценцию этих флуорохромов после их связывания с разными образцами ДНК или ДНП, можно судить о нуклеотидном составе разных участков ДНК или о структуре ДНП. В цитологии для анализа комплексов нуклеиновых кислот с белками разработаны методы с использованием акридинового оранжевого. В настоящее время он является наиболее популярным флуорохромом для анализа соотношения ДНК и РНК в одной клетке и для изучения активации хроматина при различных процессах.

Флуоресцентными метчиками могут быть и некоторые антибиотики, например тетрациклин и оливомицин, интенсивность их флуоресценции повышается при взаимодействии с биополимерами. Применение их позволяет выявлять структуру нуклеиновых кислот и белков и одновременно изучать механизм действия антибиотиков на клетки.

Одновременное использование нескольких флуорохромов дает возможность метить различные места сложной молекулы и таким образом судить об их взаимном пространственном расположении. В результате изучения миграции энергии между двумя флуорохромами в молекуле ДНК разработан метод определения доли участков, свободных от белка. Аналогичные опыты на иммуноглобулине с использованием дансилхлорида и флуоресцеина привели к установлению расстояния между местом прикрепления гаптена (компонента антигена, определяющего его специфичность) и дисульфидным мостиком, соединяющим тяжелую и легкую цепи иммуноглобулина.

Иногда для изучения структуры молекул применяют и большее число разных флуорохромов. Так, с помощью метки пятью флуорохромами по эффективности миграции энергии были определены расстояния между различными участками РНК.

В последние годы разработаны очень чувствительные методы определения активности ферментов в жидких средах, тканях и клетках с помощью флуоресцентных метчиков. Для этого используют флуорогенные соединения, являющиеся комплексом субстрата фермента и химически связанного с ним флуорохрома (обычно флуорохромами являются флуоресцеин или 4-метилумбеллиферон). В растворе флуорогенные соединения не флуоресцируют, а при наличии в исследуемой среде активного специфического фермента субстрат подвергается разрушению, флуорохром высвобождается и возникает интенсивная флуоресценция. Для анализа активности клеточных эстераз предложен

диацетат флуоресцеина, который легко проникает в живые клетки и, расщепляясь с высвобождением флуоресцеина, придает клеткам с активными эстеразами зеленую флуоресценцию. Аналогичным образом можно определять и лигазную активность клеток [943].

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМБРАН [955—960]

В настоящее время широкое применение нашли методы изучения клеточных мембран с помощью флуоресцентных метчиков или зондов, которые ковалентно или нековалентно взаимодействуют с компонентами мембран — белками и липидами. По параметрам их флуоресценции судят о структуре и функциях этих белков и липидов. основополагающие работы в этом направлении выполнены в 1952—1954 годы Лоуренсом и Вебером.

При всем разнообразии химической структуры применяемых зондов есть некоторые характерные черты, которые в тех или иных комбинациях присущи большинству из них. Это прежде всего наличие гидрофобных групп, которые обуславливают связывание зонда с белком или липидом. Во многих белках есть гидрофобные «карманы», в которые может встраиваться зонд. Липиды содержат гидрофобные алифатические цепи остатков жирных кислот или стероидные группы, которые образуют гидрофобную фазу биологических мембран: в нее и попадают зонды. Если же зонд хотя бы поместить на поверхности мембраны, то он должен содержать как гидрофобную, так и полярную группу.

Зонды можно применять в качестве индикаторов pH, тогда они должны иметь ионизирующиеся группы. Молекулы зондов, используемых для изучения активных центров ферментов или рецепторов, обычно похожи на природные субстраты этих ферментов или на активаторы (ингибиторы) рецепторов.

Вначале зонды использовали в основном для исследования активных центров растворимых белков, но в последние годы их преимущественно применяют для изучения биологических мембран, а также во многом подобных им липопротеидов, переносящих липиды в организме. Области применения флуоресцентных зондов в изучении мембран и липопротеидов настолько разнообразны, что ниже мы перечислим лишь некоторые из них.

Определение заряда поверхности мембран. Энергия взаимодействия заряженных гормонов, лекарств, различных метаболитов с мембраной клетки зависит от заряда поверхности мембраны (или липопротеида). Следовательно, о заряде можно судить по количеству связанных мембранами ионных зондов типа АНС и ДСМ. При переходе этих зондов из воды в мембрану, зависящем от заряда ее поверхности, квантовый выход флуоресценции зондов возрастает в десятки раз. С помощью флуоресцентных зондов было обнаружено, например, что при атеросклерозе липопротеиды становятся менее отрицательно заря-

женными и поэтому легче связываются со стенкой сосуда, передавая ей холестерин.

Измерение вязкости липидной фазы мембран. Ее измеряют четырьмя способами по деполяризации флуоресценции таких зондов, как ДФГТ, перимен, *n*-терфенил; по эксимеризации зондов типа бис(нафтил)пропана, пирена или пиренбутирата; по прямому измерению диффузии флуоресцентно меченных липидов на поверхности клетки; по триплет-триплетной аннигиляции возбужденного состояния зондов типа эозина или антрацена.

На основании измерений вязкости найдено что молекулярная подвижность в мембранах клеток при раке изменена.

Исследование структуры мембран и липопротеидов. Метод определения размера и формы мембран и липопротеидов основан на регистрации безызлучательного переноса энергии между зондами. Перенос энергии зависит от расстояния между зондами — донором и акцептором энергии. Помещая флуоресцентные зонды в различные области мембран и липопротеидов и регистрируя перенос энергии, можно измерять расстояния между зондами. Метод позволяет определять расстояния от 2 до 10 нм. В качестве доноров энергии служат зонды А_nК или А_Км_К, в качестве акцепторов — ДСП-12, ОСП-14, пирен, ДМХ. С помощью этого метода удается определять толщину и общую площадь поверхности мембран клеток, радиусы липопротеидов, размеры и форму белковых молекул в мембранах и т. д.

Определение внутриклеточного pH. С этой целью используют зонды, флуоресценция которых зависит от pH: акридины, кумарины, флуоресцеин. Так, показано, что фотосинтезирующие структуры в хлоропластах растений при освещении запасают энергию в виде разности концентраций протонов на мембране; она составляет 4 единицы pH.

Определение разности потенциалов на мембране. С помощью зондов было обнаружено, что на мембранах в клетке имеется разность электрических потенциалов. Эту разность измеряют с помощью положительно заряженных зондов, которые проникают через мембрану и накапливаются с той стороны, где потенциал более отрицательный. Например, в митохондриях энергия дыхания запасается в виде электрического поля на мембране, градиент этого поля составляет 100—300 тысяч В/см.

Изучение транспорта ионов. Мембраны регулируют потоки веществ в клетку и из нее. Важную функциональную роль играют потоки ионов, в частности, катионов кальция, регулирующих весь клеточный метаболизм. Оказалось, что природный люминофор — антибиотик тетрациклин — можно использовать для измерения потока ионов кальция.

ПРИМЕНЕНИЕ В ФАРМАКОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Выше были приведены примеры применения флуоресцентных зондов в области молекулярной биологии. В последнее время их начинают использовать и в фармакологии и медицине.

Таблица 12. Спектрально-люминесцентные характеристики
и области применения основных флуорохромов, применяемых в биологии
и медицине [940—960]

Название вещества	№ формулы	$\lambda_{\text{макс}}$, нм		Применение
		погл.	люмин.	
Флуорохромы с активными группами				
Флуоресцеинизотиоцианат (ФИТЦ)	XXVIII	495	520	Люминесцентная метка антител
Этильбензиотиоцианат	IV	360—380	440	То же
Дихлортриазиниламино-флуоресцеин (ДХТАФ)	XXX	495	520	Люминесцентная метка антител, люминесцентно-цитохимическое выявление белков
3-Гидроксипирен-5,8,10-трисульфохлорид (связывается с NH_2)	—	330	375, 395	Люминесцентная метка белков
Родамин В сульфохлорид (RB=200)	XXXI	575	595	Люминесцентная метка антител
1-Диметиламиноафталин-5-сульфохлорид (дансилхлорид; связывается с NH_2)	III	340	525	Люминесцентная метка антител, количественное выявление аминокислот на хроматограммах
Флуорескамин (связывается с NH_2)	XXXII	390	480	Количественное определение белков и аминокислот при хроматографическом анализе
Проционовый желтый 4RS		360	515	Количественное определение белков в клетках и тканях, метка места введения электрода при нейрофизиологических исследованиях
Флуорохромы без активных групп				
Примулин		335	425	Люминесцентная микроскопия, различение живых и мертвых клеток, выявление крупных вирусов
Акридиновый оранжевый	XXIV	494	530	Люминесцентная цитохимия нуклеиновых кислот и кислотных мукополисахаридов, прижизненное флуорохромирование.
Профлавин	XXII	444	520	Люминесцентная цитохимия нуклеиновых кислот
Этидийбромид	XXVII	475	640	Количественный анализ нуклеиновых кислот в клетках и на хроматограммах
Оливомитин (митрамицин)	—	390	475	Количественный анализ нуклеиновых кислот в клетках
Аурамин	VI	340	505	Количественное определение ДНК в реакции Фельгена
Риванол	XXV	370	510	То же
Акрихин	XXI	420—450	505	Анализ форм и состава нуклеиновых кислот, хромосомный анализ

Продолжение табл. 12

Название вещества	№ формулы	$\lambda_{\text{макс}}$, нм		Применение
		погл.	люмин.	
Акрифлавин	XXIII	452	505	Анализ структуры нуклеиновых кислот
Hoechst 33258		400	510	Анализ структуры нуклеиновых кислот, хромосомный анализ
Фосфин 3R	XXVI	430—490	550	Количественное определение липидов в клетках и тканях
3,4-Бенз[а]пирен	XIV	—	430, 454	Количественное определение липидов в клетках, анализ масел и жиров
1-Анилиноафталин-8-сульфокислота (АНС)	—	360	480	Локализация гидрофобных участков белков, анализ клеточных мембран
Флуоресцеин	XXVIII	см. Приложение I, табл. 2		Определение внутриклеточного pH
Производные флуоресцеина (флуоресцеиндиацетат и флуоресцеиндибутират)		В зависимости от определяемого фермента		Флуориметрическое определение активности различных ферментов в клетках и тканях
Производные 4-метилумбеллиферона	XV	То же		То же
Холестерин-паринорат	I	320	410	Анализ структуры липопротеидов
В-Холестатриен	II	325	370	То же
Дифенилгексатриен (ДФГТ)	VII	350	420	Измерение вязкости мембран
ω -(2-Антрил)-жирные кислоты (АпК)	VIII	377	387	Определение площади поверхности мембран и липопротеидов
ω -(2-Антроил)-жирные кислоты (АКтК)	IX	400	460	Определение воды в липидном слое
Антрацен-меченные липиды	X	376	410	Изучение структуры мембран
Пиренбутират	XII	340	380	Исследование поступательной диффузии в мембранах
Перилен-меченные липиды	XIII	447	525	Исследование липидов
4-Диметиламинохалкон (ДМХ)	V	419	525	Изучение упаковки липидов в мембране
4-(<i>n</i> -Диметиламиностирил)-1-метилпиридиний (ДСМ)	XVII	460	620	Определение трансмембранных потенциалов
4-(<i>n</i> -Диметиламиностирил)-1-додецилпиридиний (ДСП-12)	XVIII	490	610	Определение площади поверхности и толщины мембраны
4-(<i>n</i> -Гидроксистирил)-1-тетрадецилпиридиний (ОСП-14)	XIX	400	520	То же
Стеароилтриптофан (СТ)	XVI	286	350	Определение положения белков в мембранах и липопротеидах
9-Аминоакридин	XX	440	500	Измерение трансмембранных градиентов pH

Название вещества	№ формулы	$\lambda_{\text{макс}}$, нм		Применение
		погл.	люмин.	
Хлортетрациклин	XI	380	520	Исследование проницаемости мембран для Ca^{2+}
Этеноаденозин	—	310	420	Исследование активных центров ферментов
Цианлиновые и оксолиновые красители	—	—	—	Измерение мембранного потенциала
Перлен	—	420	500	Измерение вязкости липидов
n-Терфенил	—	290	360	Определение объема и вязкости липидов
3-Метоксбензантрон	—	426	537	Диагностика бронхиальной астмы
Люминор желто-зеленый 490-PT	—	380	475	Определение количества липидов в клетке

Если использовать молекулы зондов, напоминающие молекулы гормонов и других биологически активных веществ, то взаимодействие таких зондов с клеткой — это модель взаимодействия с клеткой природных и синтетических фармакологических препаратов. Зонды позволяют непосредственно наблюдать за процессом проникновения вещества в клетку и производимым на нее эффектом.

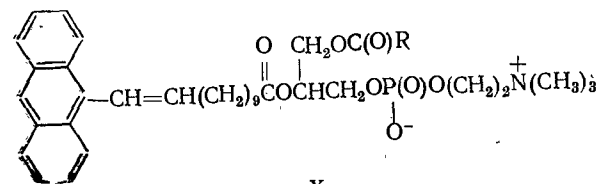
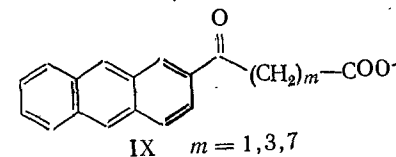
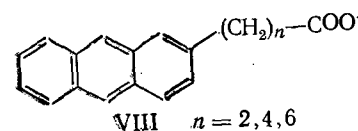
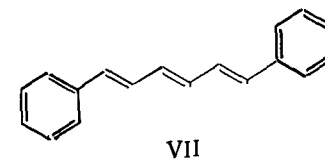
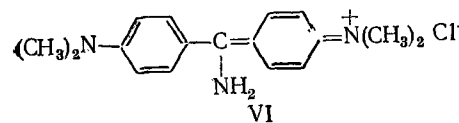
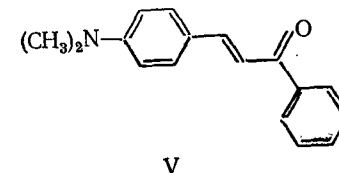
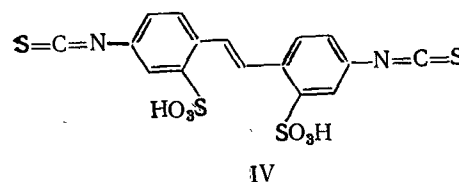
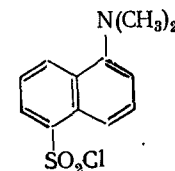
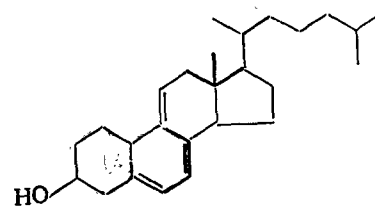
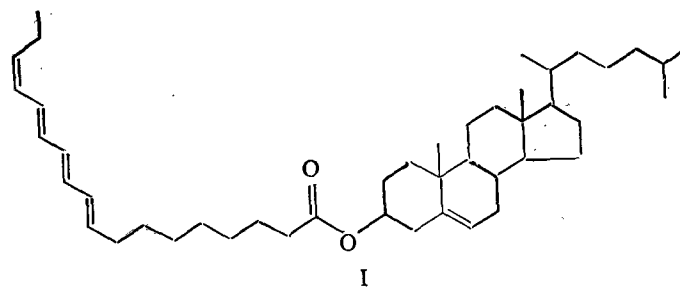
Предложено применять зонды для поиска потенциально активных веществ. Он основан на том, что фармакологическая активность вещества может коррелировать с такими его свойствами, как сродство к модельной мембране, способность изменять ее заряд, с проницаемостью, и т. д. — а их, в свою очередь, легко определить с помощью зондов.

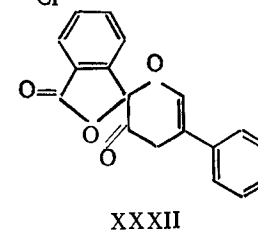
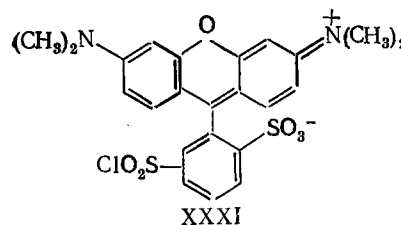
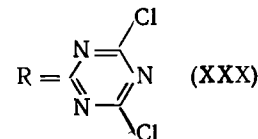
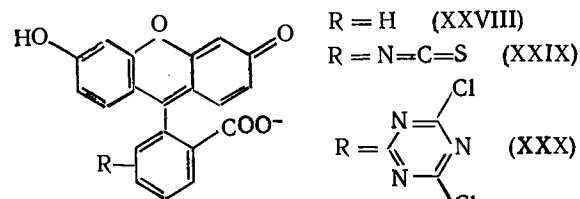
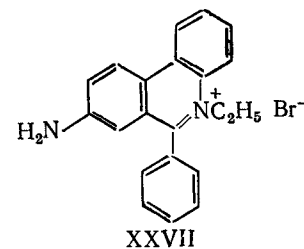
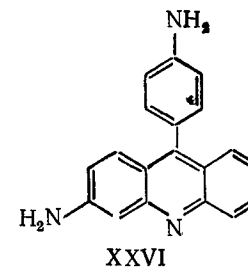
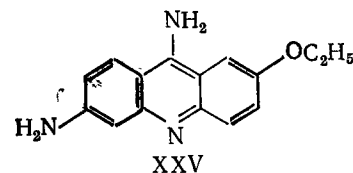
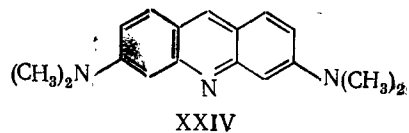
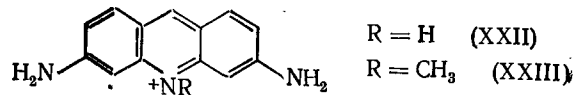
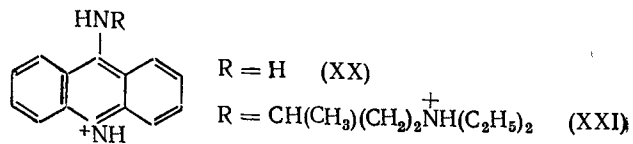
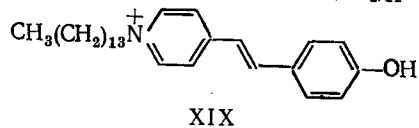
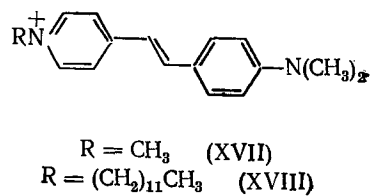
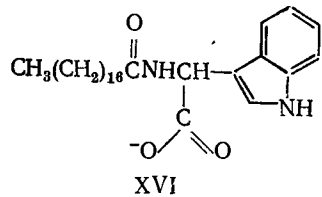
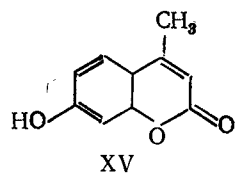
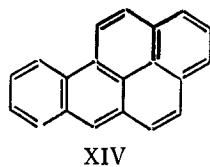
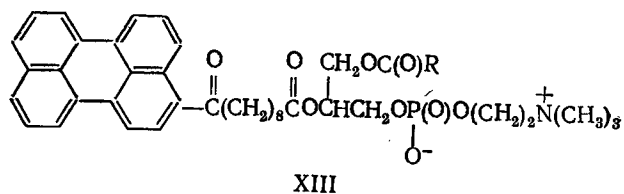
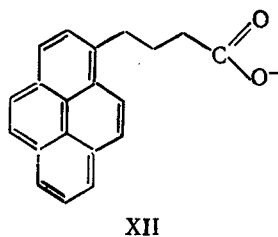
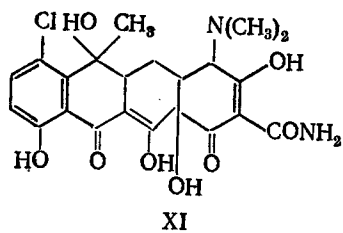
Многие патологические процессы в организме тесно связаны с перестройками в структуре и нарушениями функции биомембран. Для того чтобы понять механизм патогенеза заболевания, необходимо выяснить характер этих нарушений. Примером их могут служить нарушения в свойствах мембран под действием холестерина; их эффективно исследуют флуоресцентными зондами, в частности, для изучения механизмов возникновения атеросклероза и с целью поиска средств борьбы с ним.

Кроме того, изменения в мембранах при возникновении заболевания могут служить диагностическим признаком его. Обнаружение заболевания с помощью флуоресцентных зондов привело к появлению совершенно новых методов диагностики. Некоторые из них уже используются непосредственно в клинике.

Ниже приведены флуорохромы и зонды (иногда приведены водорастворимые ионы), применяемые в биологических исследова-

ниях:





ГЛАВА 17

НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

МЕТКА ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Важным и весьма распространенным применением органических люминофоров является их использование в качестве метчиков различных материалов. Ограничимся лишь несколькими примерами этого важного приложения люминесценции.

Жидкости обычно метят растворением в них органических люминофоров. В геологии и гидрогеологии уже давно пользует-

ются водорастворимыми люминофорами для наблюдения за движением водных течений. Обычно для этого применяют щелочные растворы флуоресцеина, интенсивная люминесценция которых заметна в воде в течение длительного времени даже при очень больших разбавлениях.

При помощи жидкостей, окрашенных люминофорами, геологи определяют степень разрыхленности горных пород, наблюдая скорость проникновения жидкости внутрь исследуемых образцов [931, с. 72].

Для геологов и гидротехников большой интерес представляют сведения о перемещениях песков в различных водоемах. Это очень важно для предсказания возможности размывания берегов при проектировании речных пристаней, дамб, морских портов.

Такую информацию получают, используя меченный люминофором песок. Его готовят, хорошо перемешивая суспензию люминофора в водном растворе агар-агара с обычным песком. После высыхания смеси на песчинках остается тонкая пленка, содержащая взвесь частиц люминофора. Меченый песок опускают в водоем и через некоторое время отбирают пробы грунта в разных местах водоема. По количеству меченых песчинок судят о направлении и интенсивности перемещения песчаных масс.

Иногда вместо утомительного подсчета люминесцирующих песчинок пользуются более удобным методом, основанным на применении для метки песка люминофоров, нерастворимых в воде, но легко переходящих в интенсивно светящиеся щелочные водные растворы [флуоресцеин, 2-(2-гидроксифенил)бензоксазол и др.]. При обработке проб грунта, взятых со дна водоема, раствором щелочи люминофор извлекается из песка. Люминесцирующий раствор, отфильтрованный от твердого осадка, сравнивают со специально приготовленными стандартными растворами, в которых известно содержание люминофора. При помощи этого метода можно обнаружить одну люминесцирующую песчинку среди десяти тысяч обычных.

Часто искусственные смазочные масла для придания им сходства с натуральными продуктами, выделяемыми из нефти и обладающими флуоресценцией, подкрашивают люминесцентными красителями. Для этой цели применяют, например, тетраэароильный эфир лейкосоединения диоксидибензантрона (см. гл. 6).

Для автоматизации сортировки почтовых отправок используют люминесцентные марки. Патент [961] рекомендует метить марки с помощью дисалицилалъазина. Для этого в процессе изготовления люминесцентной бумаги в бумажную массу вводят исходные компоненты—салициловый альдегид и гидразингидрат, которые лучше растворимы и равномернее распределяются в массе, чем готовый дисалицилалъазин. Образовавшийся при их взаимодействии люминофор придает бумаге спо-

собность флуоресцировать в желтой области спектра. Для метки почтовых марок, а также при изготовлении кодированных карт предложены 2-тозиламинофенилзамещенные 4*H*-3,1-бензоксазинона-4 (см. гл. 5) [962].

Большое значение метка различных объектов имеет в криминалистике. Для выявления хищений люминофоры в виде порошков наносят на поверхность вещей, несгораемых шкафов, на ручки дверей складских помещений. Цвет люминофоров подбирают так, чтобы они не были заметны на фоне меченых предметов. Под УФ-светом их следы хорошо видны на руках похитителя и вещах, к которым он прикасался.

Иногда люминесцентную метку получают в результате химических реакций люминофоров с исследуемыми объектами, как это делают при биологических исследованиях (см. гл. 16).

Применение люминофоров в текстильной промышленности позволяет различать по цвету свечения волокна из разных материалов. Так, при помощи сульфата 8-гидроксихинолина удается отличить льняную ткань от хлопчатобумажной, а применяя смеси люминофоров—различить многие натуральные и синтетические волокна [931, с. 272].

Люминесцентной меткой широко пользуются и для других целей.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТЕРМОИНДИКАТОРЫ

Органические люминофоры, чувствительные к изменению температуры, нашли применение в качестве термоиндикаторов.

Известны обратимые и необратимые термоиндикаторы. Те и другие широко применяют в современной технике [963, с. 155]. Обратимые дают возможность своевременно заметить перегрев в движущихся частях различных механизмов, обнаружить нагревание, связанное с перегрузкой электрического оборудования или элементов электрических цепей, контролировать качество тепловой изоляции, способствовать предотвращению попадания горячих жидкостей в холодные линии трубопроводов на химических предприятиях и решать многие другие задачи.

Необратимые термоиндикаторы фиксируют максимальную температуру внутри сложных механизмов во время их работы. Большой интерес представляет использование термоиндикаторов обоих типов для исследования температурных полей на поверхности различных машин, в том числе летательных аппаратов в процессе их испытаний и эксплуатации.

Люминесцентные термоиндикаторы применяются для фотографической, фотоэлектрической и визуальной регистрации температур на ограниченных участках поверхности и для определения температурных градиентов на больших площадях в статическом и динамическом режимах. По изменению цвета и интенсивности их свечения при определенной температуре или в

узком температурном интервале судят о степени нагревания материала или изделия.

Применяемые в настоящее время люминесцентные термоиндикаторы охватывают широкий интервал температур. Многие из них обладают большой чувствительностью. Люминофоры вводят в специальные покрытия, карандаши, пасты и аэрозоли.

В работе [964] изучена температурная зависимость люминесценции твердых растворов пирена в полиметилметакрилате. С ростом температуры спектр флуоресценции смещается в коротковолновую область. Рекомендуется использовать раствор пирена в полиметилметакрилате в качестве термоиндикатора многократного действия в интервале температур от комнатной до $\sim 90^\circ\text{C}$, в котором существуют ассоциаты пирена. С повышением температуры яркость люминесценции уменьшается без изменения цвета свечения. Эта же композиция может служить термоиндикатором однократного действия при температуре 92°C , при которой цвет флуоресценции вследствие распада ассоциата необратимо изменяется от голубого до фиолетового.

Болотин с сотр. использовали для целей термоиндикации свойство ряда органических люминофоров, в том числе многих азометинов, практически полностью терять способность к люминесценции при переходе из кристаллического состояния в изотропный расплав. В этом случае достижение заданной температуры определяется по исчезновению светящейся точки на нагреваемой поверхности. Большой ассортимент таких органических люминофоров, отличающихся друг от друга цветом свечения и температурами плавления, позволяет создать температурную шкалу в интервале температур от комнатной до 300°C . Эти термоиндикаторы можно использовать многократно, так как при охлаждении снова появляется люминесценция [965].

В качестве люминесцентных составляющих термоиндикаторных покрытий используют замещенные в пиразолиновом цикле 4-пиразолинилнафталевый ангидрид и 4(5)-пиразолинил-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол (см. гл. 7). Их вводят в ксилольный раствор сополимера винилбутилового эфира с метилметакрилатом, в котором эти люминофоры достаточно хорошо растворимы. Раствор наносят на исследуемую поверхность, на которой после испарения ксилола образуется равномерное покрытие. При достижении контролируемой поверхностью температуры $116\text{--}130^\circ\text{C}$ окраска покрытия изменяется от оранжево-красной или оранжевой до желтой. Это изменение хорошо видно невооруженным глазом при дневном свете и электрическом освещении. Цвет люминесценции также резко смещается в коротковолновую область. Таким образом удается регистрировать температурные изменения как по видимой окраске, так и по цвету люминесценции.

Имеются сведения о применении в люминесцентных термоиндикаторах 1,4-дистирилбензола и его замещенных, а также родамина С [963, с. 17].

ДОЗИМЕТРИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Значительный интерес представляет применение органических люминофоров в методе дозиметрии ионизирующих излучений, основанном на зависимости степени повреждения люминофора от поглощенной дозы радиации.

Высокая радиационная стойкость таких люминофоров позволяет изготавливать из них дозиметры, служащие для измерения больших и сверхбольших доз излучений электронных ускорителей, атомных реакторов и гамма-излучателей. Ценным качеством органических люминофоров с позиций дозиметрии является их низкий эффективный номер (по сравнению, например, с кристаллофосфорами, которые также применяются в дозиметрии). Это позволяет избавиться от энергетической зависимости чувствительности дозиметра.

В основу действия дозиметров, описанных в [966], положены изменения люминесцентных свойств под влиянием γ -лучей и электронов. Изучена возможность использования для этой цели порошков, таблеток, тонких пластин антрацена, флуорена, *m*-терфенила и некоторых других полиядерных ароматических соединений.

Установлено, что деградация люминесценции не зависит от мощности дозы и температуры облучения до 60°C ; пострадиационное восстановление люминесценции не превышает 7% при длительном хранении образцов; при одинаковых дозах зависимость деградации от спектрального состава электронного и γ -излучения в пределах от 10 кэВ до 10 МэВ не превышает $\pm 6\%$.

Однако эти дозиметры из-за структурной неоднородности образцов дают недостаточную воспроизводимость при измерении люминесцентных характеристик до и после облучения, они мало термостойки, механическая прочность таблеток и пластинок невелика, порошки необходимо упаковывать в капсулы.

Генералова и сотр. нашли, что перспективными материалами для дозиметрии являются соединения с арилэтиленовыми группировками — 1,2-диарилэтилены, 1,4-дистирилбензол и его метоксизамещенные. Образцы приготовленных ими дозиметров имели вид дисков из поликристаллических пленок, нанесенных вакуумной возгонкой на алюминиевую подложку. Преимуществом этих соединений как дозиметрических материалов является высокая радиационная стойкость, сравнительно большая термоустойчивость (до 120°C) на них не влияет мощность дозы в пределах $1\text{--}10^2$ Вт/кг. Диапазон доз, регистрируемых с помощью комбинации соединений этого ряда, составляет $10\text{--}10^5$ кДж/кг [967].

В качестве дозиметров предложены и твердые растворы органических люминофоров в полистироле. Для регистрации поглощенной дозы γ -излучения в области $50\text{--}5\cdot 10^3$ кДж/кг рекомендовано использование пленочных полистирольных сцин-

тилляторов, в частности, сцинтиллятора, содержащего 1,5% РРО и 0,05% РОРОР. Мерой поглощенной дозы служит падение интенсивности α -радиолюминесценции. Преимуществом этих дозиметров является отсутствие постэффектов, малогабаритность, дешевизна; к числу недостатков относятся их малая термостойкость, разные показания при облучении на воздухе и в вакууме.

Аналогичные характеристики имеют полистирольные пленки с добавками окрашивающих люминофоров — 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола, его хлор- и метоксизамещенных [968]. Они охватывают интервал доз 10^2 — 10^4 кДж/кг. В качестве дозиметрического параметра при работе с ними использовано изменение интенсивности фотолюминесценции.

Интересные эффекты дают при γ -облучении системы, состоящие из полистирола с добавками тетрабромэтана и люминофоров — замещенного в пиразолиновом цикле 4(5)-пиразолинилнафтоиленбензимидазола (см. гл. 7) или близких ему по строению соединений. Под действием γ -излучения ^{60}Co с возрастом дозы от 1 до 50 кДж/кг цвет образцов меняется в последовательности: красный, малиновый, различные оттенки зеленого, желто-зеленый, желтый. Эти системы, названные цветовыми визуальными индикаторами доз, используют как дозиметры; цвет их дает информацию о поглощенной дозе с точностью не менее $\pm 25\%$ в середине интервала. Они могут служить и для объективных измерений дозы, если использовать возрастание интенсивности люминесценции в зависимости от поглощенной дозы [969].

Наряду с твердыми растворами для дозиметрии предложены жидкие сцинтилляторы. Описан способ отдельной дозиметрии смешанного излучения атомного реактора, основанный на зависимости повреждения сцинтилляционных активаторов от вида излучения (γ -лучи и нейтроны) [970].

Люминесцентные дозиметры применяются пока только в лабораторных условиях (за исключением цветовых визуальных индикаторов), и необходима дальнейшая работа по их совершенствованию и внедрению в практику в соответствии с потребностями современной радиационной технологии.

ЛЮМИНОФОРЫ В КАРТОГРАФИЧЕСКОЙ РЕПРОДУКЦИИ

Быстрое развитие новых направлений в картографии, таких, как машинное «чтение», цветное микрофильмирование, передача картографической или специально наносимой на карты информации средствами телевидения и фототелеграфа, предъявляет повышенные требования к используемым для этих целей триадам красителей.

Требуемый цвет изображения может быть получен смешением красителей голубого, желтого и пурпурного цветов (отражение) в различных пропорциях. Недостаток таких красителей

заключается в том, что ни один из них не обладает 100%-ным избирательным поглощением только в синей, зеленой или красной зонах видимого спектра. Это приводит к необходимости проведения сложных ручных фотографических или фотоэлектронных цветоделительных и цветокорректирующих работ, которые составляют от 40 до 90% общих стоимостных затрат.

Устранение указанных недостатков может быть достигнуто при использовании в качестве красителей органических люминофоров, во-первых, потому что по спектральному составу фотолюминесценция в ряде случаев может идеально отвечать теоретическим требованиям трехкомпонентного цветового анализа и аддитивного цветового синтеза, во-вторых, потому что спектры фотолюминесценции значительно удалены от спектра возбуждения; это позволяет полностью отфильтровать возбуждающие лучи и получать исключительно большой интервал эффективных яркостей между люминесцирующим изображением и окружающим нелюминесцирующим фоном.

Автором работы [971] разработаны рецептуры флуоресцентных карандашей, туши, печатных красок, пригодных для использования в картографической репродукции.

* *
*

В книге описаны лишь наиболее важные и распространенные области применения органических люминофоров. Этим далеко не исчерпываются возможные области их использования, число их с каждым годом быстро растет.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ФЛУОРИМЕТРИЯ

В таблицах приняты следующие условные обозначения: $\lambda_{\text{Фл}}$ и $\lambda_{\text{Фл}}$ — длины волн возбуждения и измерения флуоресценции (или максимума в их спектрах); В — вода; О — органическая фаза; Ми, эл. — многие элементы; Бз — бензойная кислота; Сд — салициловая кислота; ТФА — тетрафениларсоний хлорид; Фн — 1,10-фенантролин; БрЗ-Бриллиантовый зеленый; КрФ — кристаллический фиолетовый; РЗЭ — редкоземельные элементы

Таблица 1. Реакции для количественного флуориметрического определения элементов и некоторых веществ с аминоксантовыми красителями

Элемент	Условия реакции		$\lambda_{\text{Фл}}/\lambda_{\text{Фл}}$, нм	Конечный объем		Ограничивают возможность определения		Литература
	экстрагент	добавка		В/О, мл	пределы определения, мкг	мешают	флуоресцируют	
Ag	Пиридин Ж 0,5—4,0 н. H ₂ SO ₄ +0,1 н. Вг ⁺ ; C ₆ H ₆ 2М НВг; C ₆ H ₆ + (CH ₃) ₂ СО	—	520/560	10/6	0,5—10,0	—	—	[1935, 1938] [1935]
In	Родамин Ж 6М НСl; C ₆ H ₆ 3,5—4,0М НСl; C ₆ H ₆	—	557/572 366/—	10/10 6/6	≥0,025 1—80	—	—	[1935] [1935]
Ga	Родамин 6Ж (Р6Ж) 4,2 н. H ₂ SO ₄ +0,17 н. Вг ⁺ ; C ₆ H ₆ 0,01М НСl+0,02М SCN ⁻ +ТФА; C ₆ H ₆	—	535/560 525/560	10/6 —/5	0,3—3,0 1,0—20,0	—	—	[1934] [1935]
Te	0,001 н. НСl+С; C ₆ H ₆ 13 н. H ₂ SO ₄ +1 н. НСl; C ₆ H ₆	Р6Ж в C ₂ H ₅ ОН	366/560 530/555	10/10 10/5	0,001—1,0 0,01—0,2	—	—	[1934] [1934]
Ag	9 н. H ₂ SO ₄ +2,5% КВг; C ₆ H ₆ 13 н. H ₂ SO ₄ +0,2 н. Вг ⁺ ; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ СО	533/558 530/560	10/3+3 10/5	0,1—1,0 0,1—3,0	—	—	[1935] [1932]
Au	10 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	—	530/560	10/6+2	4—12	Мн. эл.	—	[1935, 1937]
Re	1 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ СО	535/560	25/6	0,5—30	W	Hg	[1932]
Ru	12 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ СО	530/560	10/6+2	1,8—30	Мн. эл.	—	[1937]
Sb	6 н. H ₂ SO ₄ +0,5 н. NaCl; C ₆ H ₆	—	532/555	10/10	1—20	—	—	[1935]
Ta	10 н. H ₂ SO ₄ +0,6% KF+2,4 н. (NH ₄) ₂ С ₂ О ₄ ; C ₆ H ₆	—	535/560	10/10	0,05—0,5	Мн. эл.	В, Hg	[1934]
Te	8 н. H ₂ SO ₄ +0,8 н. Вг ⁺ ; C ₆ H ₆	—	535/560	10/5	0,5—5,0	Мн. эл.	—	[1934]
Tl	15 н. H ₂ SO ₄ +0,2 н. Вг ⁺ ; C ₆ H ₆	—	530/560	10/5	0,05—2,0	—	—	[1932]
Ga	Родамин Ж 6М НСl; C ₆ H ₆ 3,5—4,0М НСl; C ₆ H ₆	—	538/558 366/—	10/10 6/6	≥0,19 4,5—600	—	—	[1935] [1935]
Te	Родамин С 3,1 н. H ₂ SO ₄ +0,4 н. NaCl; C ₆ H ₆ + (CH ₃) ₂ СО	—	560/580	10/5	0,5—4,0	Мл. эл.	—	[1934]
Au	6 н. НСl; C ₆ H ₆ + (C ₂ H ₅) ₂ О (9:1)	—	560/590	10/5	0,005—0,25	—	—	[1932]
Ga	pH=6,0÷6,5; +Сд; C ₆ H ₆ pH=4; 0,2 KI (гушеине) 4,5 н. H ₂ SO ₄ +0,2 н. Вг ⁺ ; C ₆ H ₆ 2,5 н. НВг; C ₆ H ₆ + (CH ₃) ₂ СО 0,5 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆ 1 н. НСl+МоО ₄ ²⁺ ; СНСl ₃	СНСl ₃ +С ₄ H ₉ ОН (4:1) (CH ₃) ₂ СО	546/571 366/— 560/590 366/— 560/580 350/575	25/10 10/— 10/6 10/5 10/6 12,5/10	1,5—15,0 <2000 1,0—10,0 0,05—30 0,3—1,2 0,04—0,6	—	—	[1935] [1934] [1935] [1932] [1937] [1935]
Gd	4 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	—	560/590	10/5+2	0,5—10,0	Мн. эл.	—	[1935]
Hg	2 н. НВг; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ СО	565/580	5/5	0,5—10,0	Мн. эл.	—	[1935]
Hg	0,5 н. НСl; C ₆ H ₆	—	—	10/5	2,5—75,0	Мн. эл.	—	[1935]
In	6 н. НСl; C ₆ H ₆	—	—	10/5	0,25—2,5	Вl, Hg	—	[1932]
Ir	pH=5; Бз; C ₆ H ₆	—	366/590	10/10	2,5—4000	Мн. эл.	—	[1934]
P	0,01 н. НСl+0,1 н. NaCl (гушеине) pH=3,5÷5,0+ScN ⁻ ; (C ₂ H ₅) ₂ О	—	366/—	10/—	≤230	—	—	[1932]
Pd	—	—	366/580	10/5	1,0—25,0	—	—	[1934]
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—
Te	—	—	—	—	—	—	—	—
Tl	—	—	—	—	—	—	—	—
U	—	—	—	—	—	—	—	—
W	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—

Элемент	Условия реакции		$\lambda_{\text{в}}/\lambda_{\text{фл.}}$, нм	Колический объем		Ограничивают возможность определения		Литература
	экстракт	добавка		В/О, мл	пределы определения, мкг	мешают	флуоресцирует	
Ag	Этнлродамин С (ЭРС) 6 н. H ₂ SO ₄ (12—15 н. H ₃ PO ₄) + +0,1 н. Br ⁻ ; C ₆ H ₆	—	560/590	10/6	0,5—6,0	Мн. эл.	—	[1937]
Br	0,5—1,0 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO	565/590	10/6+2	200—5000	Мн. эл.	—	[1935]
Cl	0,2—0,5 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO	565/590	10/6+2	≥500	Мн. эл.	—	[1935]
I	9 н. H ₂ SO ₄ +2,5% KBr; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO	564/590	10/3+3	0,05—1,0	—	—	[1935]
In	2—6 н. H ₂ SO ₄ +2 н. Br ⁻ ; C ₆ H ₆	—	565/590	10/5	0,1—3,0	Мн. эл.	—	[1934]
Ir	0,5 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	—	565/590	10/6	0,3—6,0	Мн. эл.	—	[1937]
NO ₂ ⁻	7 н. H ₂ SO ₄ +5% KBr; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO	564/590	10/3+3	0,1—3,0	—	—	[1935]
Pt	0,5 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	—	560/590	10/6	1,0—30,0	Мн. эл.	—	[1935, 937]
Os	1,0 н. H ₂ SO ₄ +0,06 н. HCl; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO	560/590	10/6+2	3,0—18,0	Мн. эл.	—	[1937]
Re	1МН ₃ PO ₄ ; C ₆ H ₆	—	560/590	15/6	0,1—2,0	Fe, W, Cl ⁻	—	[1935]
Ru	0,1 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	—	560/590	10/6	0,6—6,0	Мн. эл.	—	[1937]
Sb	2,5 н. HCl+KpФ; C ₆ H ₆	ЭРС в 13—14 н. H ₂ SO ₄	560/590	10/5	≥0,03	Au, Tl	—	[1936]
Te	12 н. H ₂ SO ₄ +0,5 н. Br ⁻ ; C ₆ H ₆	—	560/590	10/5	≥0,04	Мн. эл.	—	[1932]
Ag	Бутнлродамин С (БРС) 8 н. H ₂ SO ₄ (15—17 н. H ₃ PO ₄) + +0,1 н. Br ⁻ ; C ₆ H ₆	—	565/590	10/6	0,5—6,0	Мн. эл.	—	[1934, 938]

Au	0,6 н. HCl+KpФ; C ₆ H ₆	БРС в 11 н. H ₂ SO ₄	560/595	10/6	0,01—2,0	Sb, Tl	—	[1935]
As	0,35 н. H ₂ SO ₄ +MoO ₄ ²⁻ ; (C ₂ H ₅) ₂ O	(CH ₃) ₂ CO	560/580	—/9	0,1—1,0	—	P, Si	[1935]
B	0,1 н. H ₂ SO ₄ +0,05 н. F ⁻ , pH= =6; C ₆ H ₆	—	566/590	10/10	0,01—0,5	Мн. эл.	—	[1934]
Br	0,5 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO	565/590	10/6	100—2000	Мн. эл.	—	[1935]
Cl	0,2—0,3 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO	565/590	10/6	≥500	Мн. эл.	—	[1935]
Hg	0,25 н. H ₂ SO ₄ +10 ⁻⁴ М HBr+ +KpФ; C ₆ H ₆	БРС в 11 н. H ₂ SO ₄ +KBr	560/590	34/10	0,03—2,0	—	Au	[1935]
H ₂ O ₂	0,5 н. H ₂ SO ₄ +KI; C ₆ H ₆	11 н. H ₂ SO ₄ + +1% KBr+БРС; (CH ₃) ₂ CO	564/590	10/6+1,5	0,1—1,0	—	—	[1935]
I	11 н. H ₂ SO ₄ +2,5% KBr; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO	564/590	10/3+3	0,02—1,0	—	—	[1935]
In	12 н. H ₂ SO ₄ +0,1 н. Br ⁻ ; C ₆ H ₆	—	565/590	10/6	0,15—4,5	Мн. эл.	—	[1932]
Ir	0,01 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	—	565/590	10/6+2	0,3—5,0	—	Pt, Ru	[1935]
Pd	8—14 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO	565/590	10/5+2	0,2—5,0	Мн. эл.	—	[1935]
Pt	0,05 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO	565/590	10/5+2	0,2—10,0	Мн. эл.	—	[1935]
Re	5 н. H ₂ SO ₄ (3М H ₃ PO ₄); C ₆ H ₆	—	565/590	10/5	0,2—8,0	Cu, W, V	Hg, I ⁻ , NO ₃ ⁻	[1932]
Ru	0,1 н. H ₂ SO ₄ ; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO	565/590	10/6+2	0,3—6,0	Мн. эл.	—	[1935]
Ta	1 н. H ₂ SO ₄ +0,2% F ⁻ +Бp3; C ₆ H ₆	БРС в 10 н. H ₂ SO ₄	560/595	20/5	0,1—2,0	—	—	[1935]
Te	9,2 н. H ₂ SO ₄ +0,1 н. Br ⁻ ; C ₆ H ₆ +CH ₃ COOC ₄ H ₉ (5:1)	—	565/590	10/5	0,05—1,0	Au	Hg, In, Sb, Tl	[1934]
Tl	H ₃ PO ₄ (1:7)+Cl ⁻ +KpФ; C ₆ H ₆	БРС в 12 н. H ₂ SO ₄	560/595	20/6	0,02—1,6	—	—	[1935]

Таблица 2. Реакции для количественного флуориметрического определения некоторых анионов и элементов с гидроксиксантовыми красителями

Элемент	Условия реакции		$\lambda_{\text{в}}/\lambda_{\text{фл}}$, нм	Конечный объем		Ограничивают возможность определения		Литература
	экстракт	добавка		В/О, мл	пределы определения, мкг	мешают	флуоресцируют	
Br ⁻	Флуоресцеин 1% H ₂ O ₂ в ледяной CH ₃ COOH (тушение)	—	440/470	10/—	0,02—0,08	—	—	[935]
Cl ⁻	pH=7; AgNO ₃ (тушение)	—	454/505	50/—	0,1—2,5	—	—	[935]
NO ₂ ⁻	87% H ₂ SO ₄ ; через 45 мин + (CH ₃) ₂ CO (тушение)	—	435/485	5/—	≥0,05	Мн. эл.	Br, Cl, I	[935]
SO ₃ ²⁻	5-Аминофлуоресцеин 0,02—0,1M HCl+1% HCHO + 0,1M Na ₂ HgCl ₄ (тушение)	—	460/515	100/—	≥20	—	—	[935]
Ag	Дибромфлуоресцеин pH=6; Фн; CHCl ₃	—	545/580	10/6	0,5—7,0	Мн. эл.	—	[938]
Ag	Эозин pH=3,5—4,5 (тушение)	—	436/560	25/—	9—50	Мн. эл.	—	[935]
Ag	pH=3—8; Фн (тушение)	—	546/560	25/—	0,1—1,0	Pd	—	[935]
Ag	pH=6; Фн; CHCl ₃ + (CH ₃) ₂ CO (7:3)	—	540/580	10/6	0,3—10,0	Мн. эл.	—	[935, 938]
Cd	pH=8; Фн; CHCl ₃	(CH ₃) ₂ CO	530/570	10/6+4	0,05—1,0	—	Мн. эл.	[935]
Co			540/580	10/5+5	0,1—1,0	—	Мн. эл.	[935]
Cu			540/580	10/5+5	0,1—1,0	—	Мн. эл.	[935]

Fe			540/580	10/5+5	1,0—10,0	—	Мн. эл.	[935]
Hg	pH=9; Фн; CHCl ₃	(CH ₃) ₂ CO	540/580	10/5+5	0,5—10,0	—	Мн. эл.	[935]
Mn			540/580	10/5+5	0,1—1,0	—	Мн. эл.	[935]
Ni			540/580	10/5+5	1,0—10,0	—	Мн. эл.	[935]
Pb	pH=3,5—4,5 (тушение)	—	436/560	25/—	4,0—70	Мн. эл.	—	[935]
Pb	pH=9; Фн; CHCl ₃	(CH ₃) ₂ CO	540/580	10/5+5	1,0—10,0	—	Мн. эл.	[935]
Pd	pH=8; Фн; CHCl ₃	(CH ₃) ₂ CO	540/580	10/6+2	0,2—1,0	Мн. эл.	—	[935]
Zn	pH=9; Фн; CHCl ₃	(CH ₃) ₂ CO	540/580	10/5+5	0,1—1,0	—	Мн. эл.	[935]
Ag	Флоксин pH=6; Фн; CHCl ₃	—	565/585	10/6	0,5—10,0	Мн. эл.	—	[938]
Ag	Эритрозин pH=6; Фн; CHCl ₃	—	545/590	10/6	0,5—10,0	Мн. эл.	—	[935, 938]
Cd	pH=8; Фн; CHCl ₃	(CH ₃) ₂ CO	530/570	10/6+4	0,1—1,5	Мн. эл.	—	[935]
Ag	Бенгальская роза pH=6; Фн; CHCl ₃	—	550/580	10/6	0,5—6,0	Мн. эл.	—	[935, 938]
Cu	pH=9; Фн; CHCl ₃	2% NH ₃ в (CH ₃) ₂ CO	560/570	25/25+75	0,1—6,0	—	Мн. эл.	[935]
CN ⁻	Тетрартугъацетат флуоресцеина	—	500/505	25/—	3,5—9,0	—	I ⁻	[935]
I ⁻	pH=8,3 (тушение)	—	500/505	25/—	1,0—10,0	—	CN ⁻	[935]
S ²⁻	pH=8,3 (тушение) 0,003н. NaOH (тушение)	—	500/520	25/—	0,1—0,6	—	I ⁻ , CN ⁻	[932]
Ba	Флуорексон 0,1н. KOH	—	500/520	10/—	3,0	Мн. эл.	Ca, Sr	[932]
Ca	0,1н. KOH	—	500/520	10/—	0,8—8,0	Мн. эл.	Ba, Sr	[932]

Таблица 3. Реакции для количественного флуориметрического определения элементов в некоторых аннонах с люминофорами разных классов

Элемент	Условия реакции		$\lambda_{\text{в}}/\lambda_{\text{фл}}$, нм	Конечный объем		Ограничивают возможность определения		Литература
	экстрагент	добавка		В/О, мл	пределы определения, мкг	мешают	флуоресцируют	
Mo Sn W	Алizarиновый красный С рН=5 рН=10 рН=4÷6	— — —	480/615 495/635 490/605	25/ 25/ 25/—	2,0—10,0 2,0—100 1,0—10,0	— Мн. эл. Мн. эл.	W, Мн. эл. — Mo, Sn	[935] [935] [935]
Ga Re Tl	Акридиновый оранжевый 6 н. HCl; C ₂ H ₄ Cl ₂ 0,5—2,5 н. H ₃ PO ₄ ; C ₂ H ₄ Cl ₂ рН=0,8÷2,5; CH ₃ COOC ₂ H ₅	— — —	365/525 505/520 495/520	5/5 10/10 10/6	0,025—0,5 0,05—40 0,02—3,0	— Мн. эл. —	— Au, Hg, Sb	[935] [935] [935]
Re Sb	Сафранин Т рН=4÷8; C ₂ H ₄ Cl ₂ 2 н. HCl; C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO (CH ₃) ₂ CO	515/546 525/580	25/10 25/10+5	0,02—1,0 0,2—15,0	— Au, Ga, Re, Te	— —	[935] [935]
Be Cd Cu	2-(2-Гидроксифенил)- бензоксазол рН=6; 70% C ₂ H ₅ OH рН=11; осадок растворяют в CH ₃ COOH рН=6,2 (тушение)	— — —	366/— 366/— 366/439	10/— 50/— 20/—	1,0—20 100—2500 1,0—14,0	Al, Sb, Zn Co, Cu, Ni Cd, Co, Ni	— — —	[932] [932] [932]
Ga S ²⁻	0,03 М HClO ₄ ; нас. NaClO ₄ ; C ₆ H ₁₁ OH Cu ²⁺ рН=10,7÷12,5	— —	366/420 355/430	0,2/1,0 100/—	0,6—5,0 0,1—10,0	Мн. эл. —	Мн. эл. —	[935] [935]
Cr Be	2-(2-Гидроксифенил)- бензотриазол Щелочная среда (тушение) рН=5÷6	— —	366/— 366/—	10/— 10/—	0,1—10,0 ≥1,0	— Al, Bi, Fe, Cr, Sb, Sn, Ti, Zr	MoO ₄ ²⁻ —	[935] [935]
Ga In S ²⁻ Zn	2-(2-Пирридил)бензими- дазол рН=4,4 рН=5,2 Hg ²⁺ , рН=6,3÷7,1 (тушение) рН=5,8 2,3-Нафтоотриазол	— — — —	347/413 335/411 311/381 330/398	100/— 100/— 100/— 100/—	7—70 11—100 0,03—30 1,5—80	Мн. эл. Мн. эл. CN ⁻ , SCN ⁻ —	In, Zn Ga, Zn — Ga, In	[935] [935] [935] [935]
Ag	рН=10,5 (тушение)	—	362/406	100/—	2,5—10,0	Sb	—	[935]
Al Be	Салициловый альдегид рН=5,6 рН=6,8+0,2	— —	393/475 366/—	6/— 5/—	≥0,06 0,1—2,5	— Fe	Be Al	[935] [934]
B Tb	Салициловая кислота H ₂ SO ₄ +CH ₃ COOH (4:6) рН=12,0—12,7, комплексон III	— —	313/455 289/546	4/— 10/—	0,1—2,5 0,01—5,0	— —	— —	[935] [935]
Be	5-Амносалициловая кислота рН=6,8+0,2	—	366/—	5/—	0,01—2,5	Мн. эл.	—	[934]

Элемент	Условия реакции		добавка	$\lambda_{\text{в}}/\lambda_{\text{фл}}$ нм	Конечный объем		Ограничивают возможность определения	Литература
	экстракт	экстракт			В/О, мл	пределы определения, мкг		
B	Резацетофенон	—	—	366/—	5/—	17—250	Br ⁻ , F ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻	Ce [1932]
Al	2-Гидроксн-3-нафтольная кислота	—	—	370/460 380/460	100/— 100/—	0,2—2,5 0,02—0,2	—	Be, Sc [1934] Al, Sc [1934]
Al	pH=5,8	—	—	366/—	5/—	0,2—3,0	Мн. эл.	[1934]
Be	pH=3,5	—	—	366/—	5/—	0,2—10,0	Мн. эл.	[1934]
Be	pH=5,6	—	—	405/470	10/—	0,3—50,0	Мн. эл.	Al, Ga, Zn, [1934]
Al	Салицилальсемнкар-базид	—	—	366/455	5/—	1,0—24,0	Мн. эл.	[1934]
Al	pH=5,4	—	—	366/—	5/—	1,0—15,0	—	Al, Mn. эл. [1932]
Ca	pH=3,5	—	—	366/—	5/—	0,5—15,0	Mo, F ⁻ , PO ₄ ³⁻	Zr [1932]
Sc	pH=5,6	—	—	405/470	10/—	10—1000	Мн. эл.	Al [1935]
Y	pH=6,9	—	—	366/460	10/—	0,6—4,0	Cr, Fe, V	[1934]
Zn	pH=6, 70% C ₂ H ₅ OH	—	—	366/460	5/—	1,5—7,5	—	Al, Hf, Th [1932]
	Флаванол	—	—	366/—	5/—	—	—	—
Sn	pH=1,25—1,45	—	—	366/460	5/—	—	—	—
Th	pH=2,2; 0,05 M Cl ⁻ , 25% C ₂ H ₅ OH	—	—	390/460	10/—	—	—	—
W	pH=4,2; 0,05—0,5 н. NaCl	—	—	366/460	10/—	—	—	—
Zr	0,2 н. H ₂ SO ₄	—	—	366/460	5/—	—	—	—

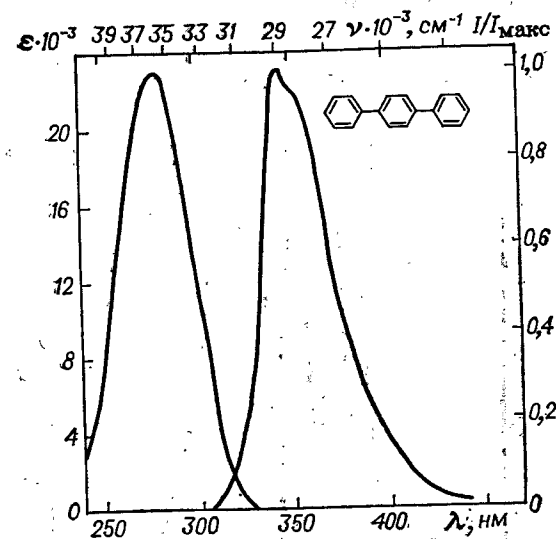
ПРИЛОЖЕНИЕ II

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

Ниже представлены спектры органических люминофоров различных классов, нашедших практическое применение и выпускающихся промышленностью.

Для соединений, интенсивно флуоресцирующих в растворах при комнатной температуре, приведены спектры поглощения и испускания преимущественно в углеводородных растворителях. Только для небольшого числа веществ, не флуоресцирующих в этих условиях, даны спектры испускания в замороженных растворах при 77 К или в кристаллическом состоянии при комнатной температуре.

Спектральные измерения проведены в лаборатории органического синтеза Всесоюзного научно-исследовательского института монокристаллов, сцинтилляционных материалов и особо чистых химических веществ.

Рис. 1. *п*-Терфенил.Растворитель диоксан; $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм.

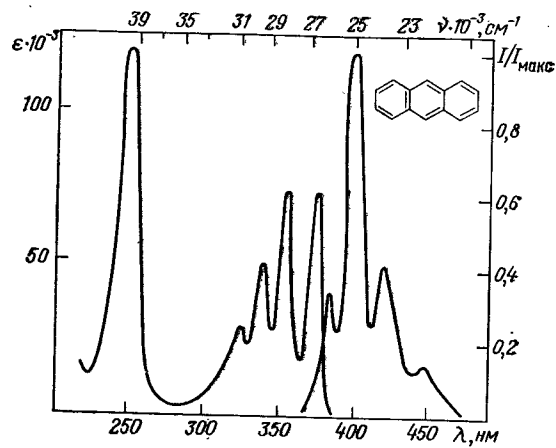


Рис. II. Антрацен.
Растворитель этанол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, $\eta=0,22$.

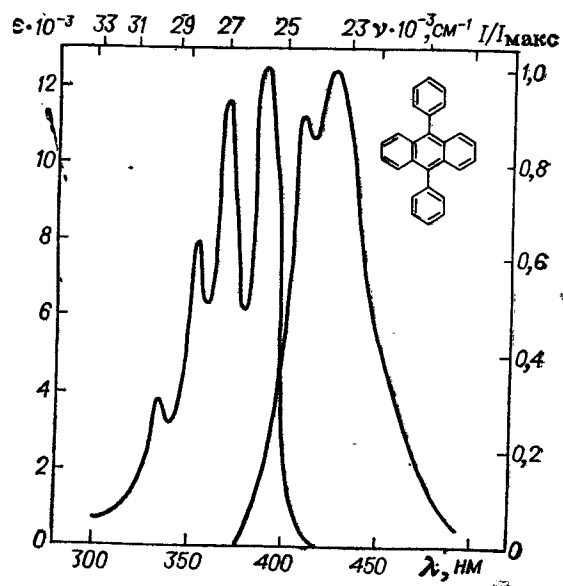


Рис. III. 9,10-Дифенилантрацен.
Растворитель этанол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, $\eta=0,70$.

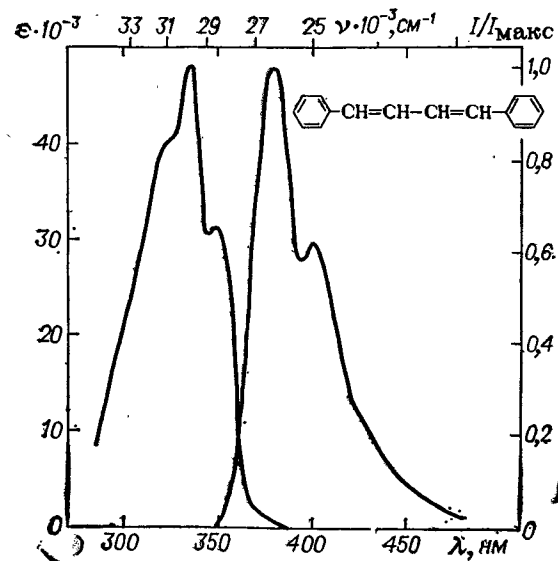


Рис. IV. 1,4-Дифенилбутадиен-1,3.
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

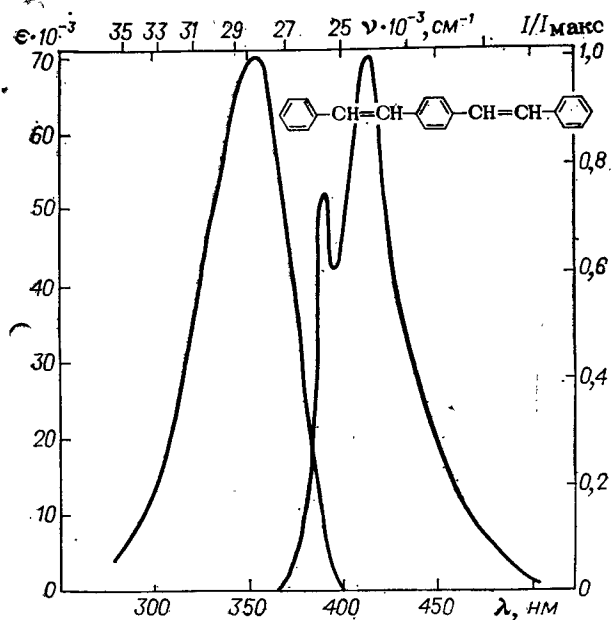


Рис. V. 1,4-Дистирилбензол.
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, $\eta=0,78$.

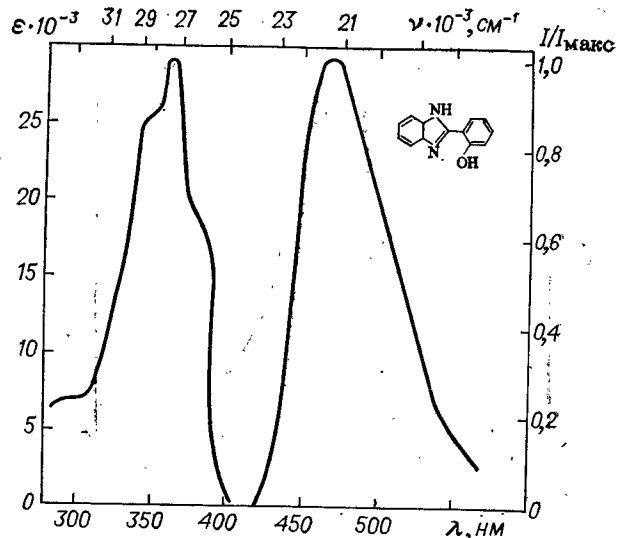


Рис. VI. 2-(2-Гидроксифенил)бензимидазол (Люминор сине-фиолетовый 452 TP).
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

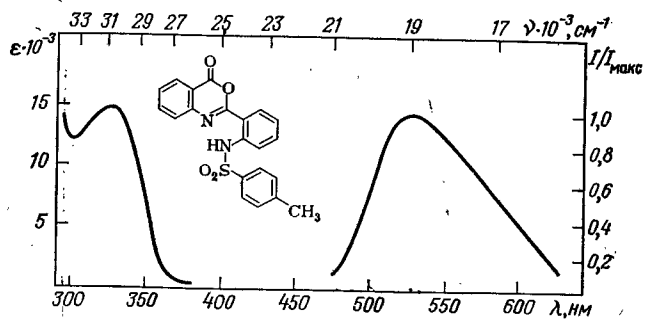


Рис. VII. 2-(2-Тозиламинофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-он.
Растворитель дихлорэтан. Флуоресценция порошка при 293 К; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

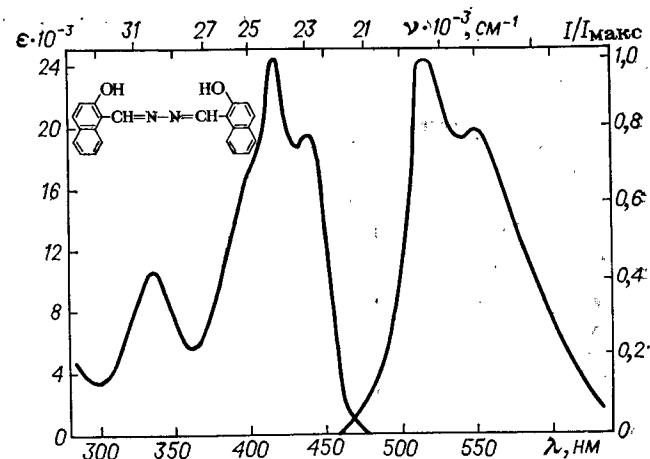


Рис. VIII. 2,2'-Дигидрокси-1,1'-нафталазин.
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

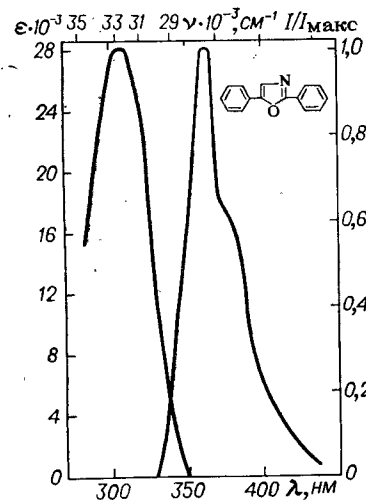


Рис. IX. 2,5-Дифенилоксазол (PPO).
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=313$ нм, $\eta=0,51$.

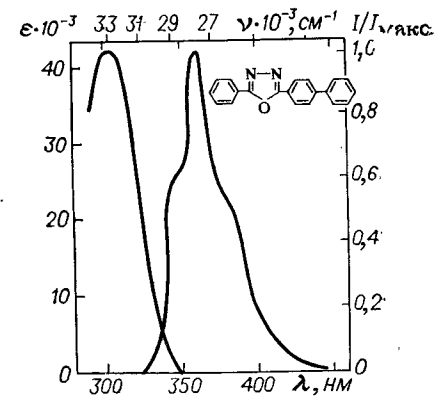


Рис. X. 2,5-Дифенилоксадазол-1,3,4 (PBD).
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

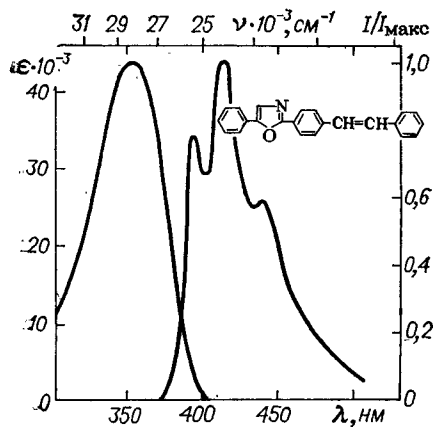


Рис. XI. 2-(4-стирилфенил)-5-фенил-оксазол.
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, $\eta=0,88$.

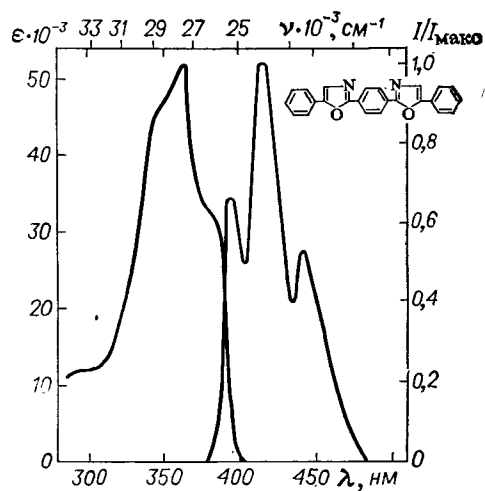


Рис. XII. 1,4-Бис(5-фенилоксазолил-2) бензол.
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, $\eta=0,41$.

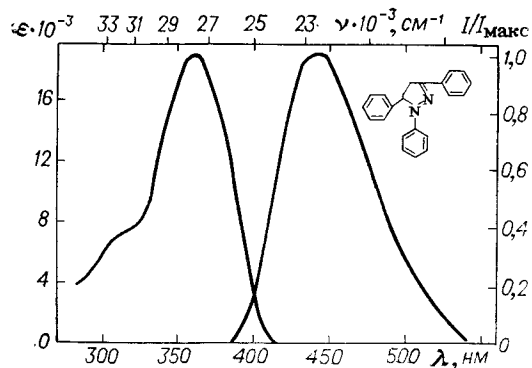


Рис. XIII. 1,3,5-Трифенил-2-пиразолин. (Люминор красно-фиолетовый 440 РТ).
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, $\eta=0,45$.

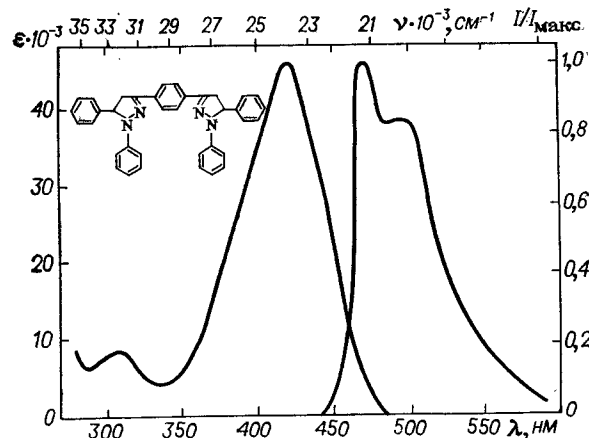


Рис. XIV. 1,4-Бис(1,5-дифенил-2-пиразолин-3) бензол (Люминор желто-зеленый 4з 475 РТ).
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, $\eta=0,50$.

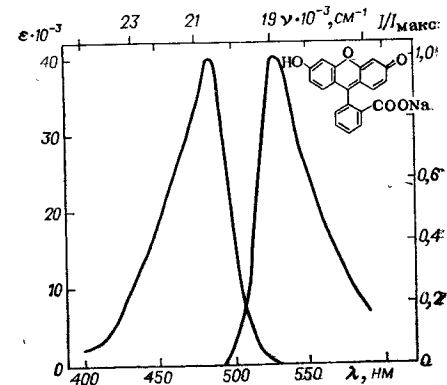


Рис. XV. Уранин.
Растворитель вода; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

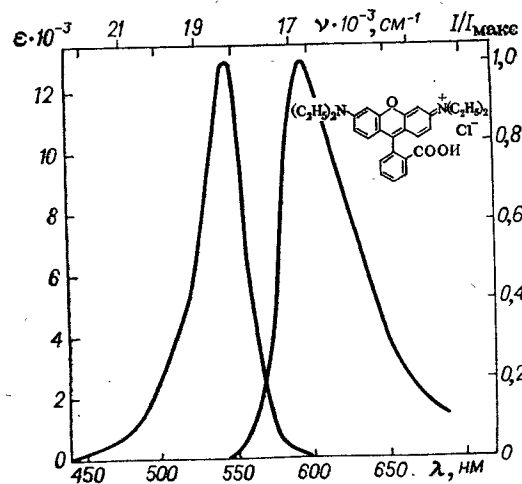


Рис. XVI. Родамин С.
Растворитель этанол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

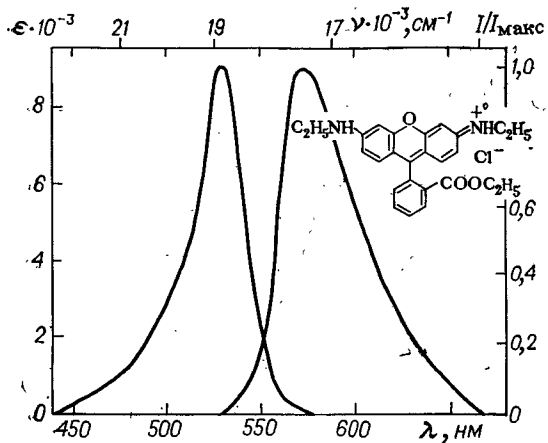


Рис. XVII. Родамин 6Ж.
Растворитель этанол; $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$.

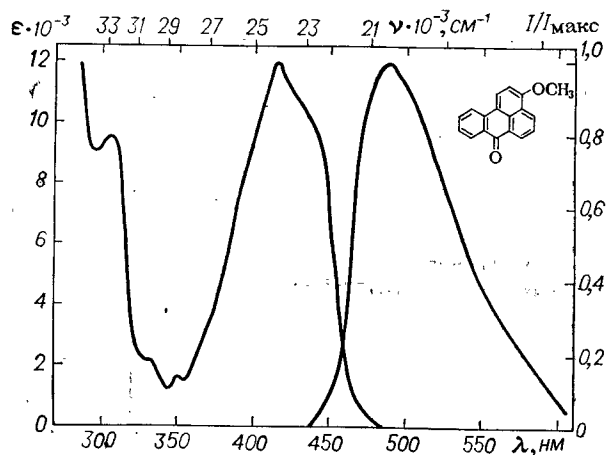


Рис. XVIII. 3-Метоксibenзантрон (Люминор желтый 2з 495 РТ).

Растворитель толуол;
 $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$, $\eta = 0,1$.

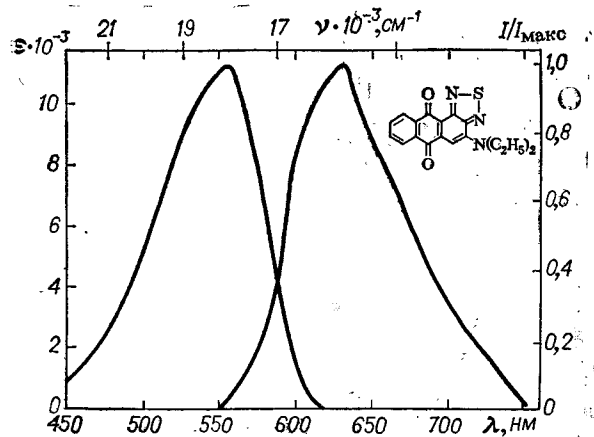


Рис. XIX. 4-Диэтиламиноантрахинондиазазол (Люминор красно-фиолетовый 635 Р).

Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$, $\eta = 0,46$.

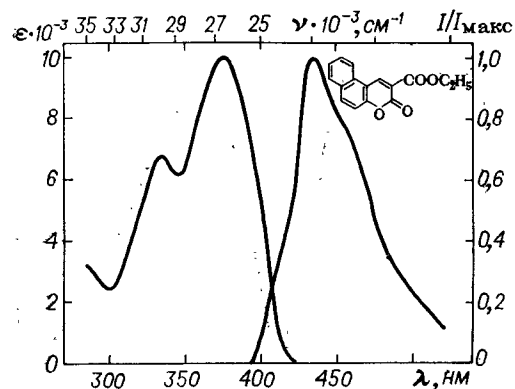


Рис. XX. Этиловый эфир 5,6-бензокумарин-3-карбоновой кислоты.
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$, $\eta = 0,2$.

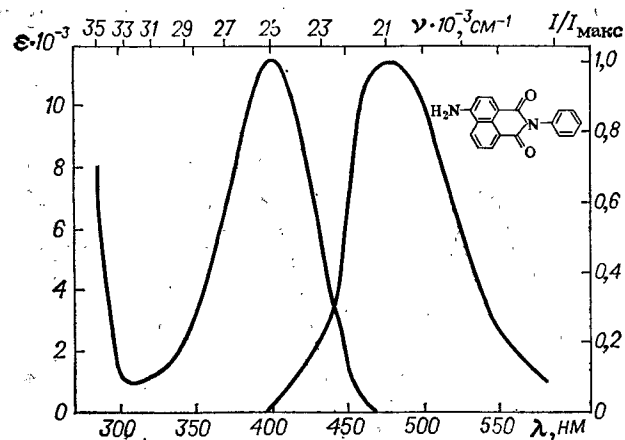


Рис. XXI. Фейнлмид 4-аминнафталевой кислоты.
Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$, $\eta = 0,50$.

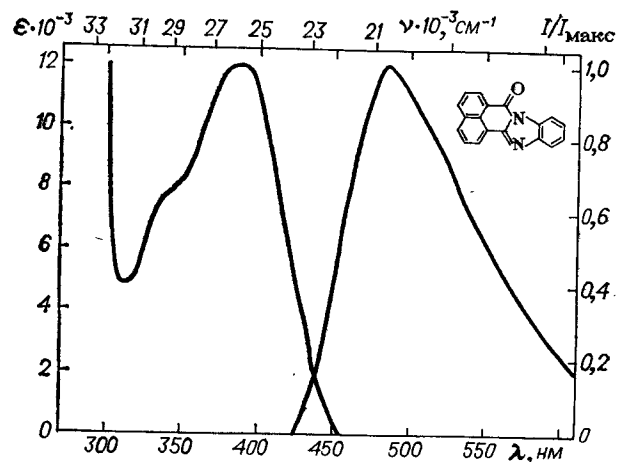


Рис. XXII. 1,8-Нафтоилен-1',2'-бензимидазол (Люминор желто-зеленый 490 РТ).

Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, $\eta=0,55$.

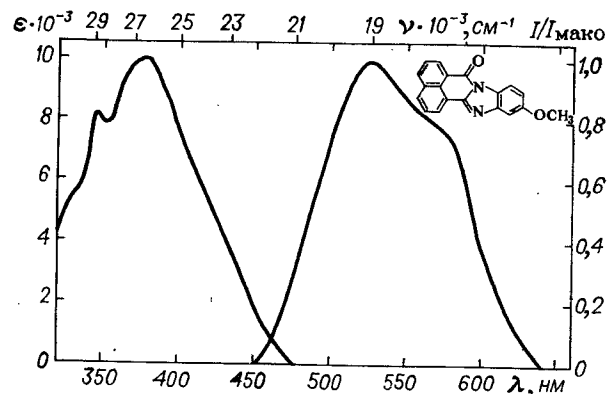


Рис. XXIII. 4'-Метоксн-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол (Люминор желтый 3 535 РТ).

Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, $\eta=0,34$.

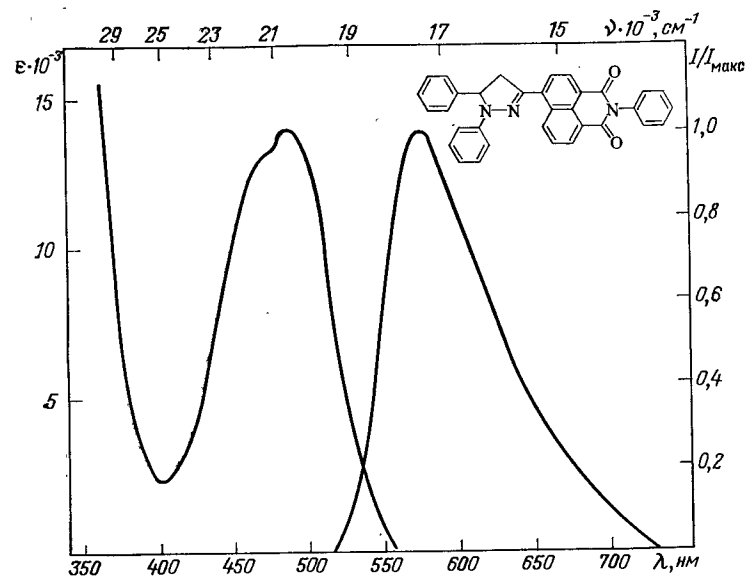


Рис. XXIV. 4-(1,5-Дифенил-2-пиразолиял-3)-N-фенилфталиимид (Люминор ярко-оранжевый 575 РТ).

Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, $\eta=0,70$.

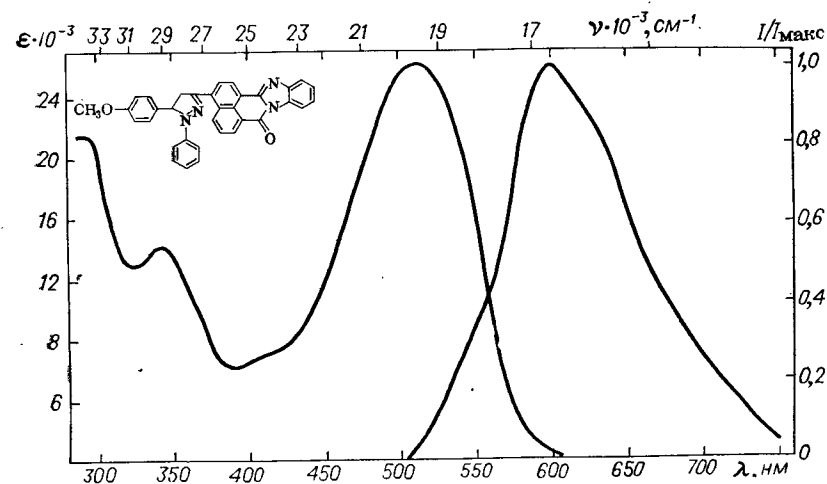


Рис. XXV. 1-Фенил-5-(4-метоксифенил)-3-(1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол-4)-2-пиразолин.

Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм, $\eta=0,90$.

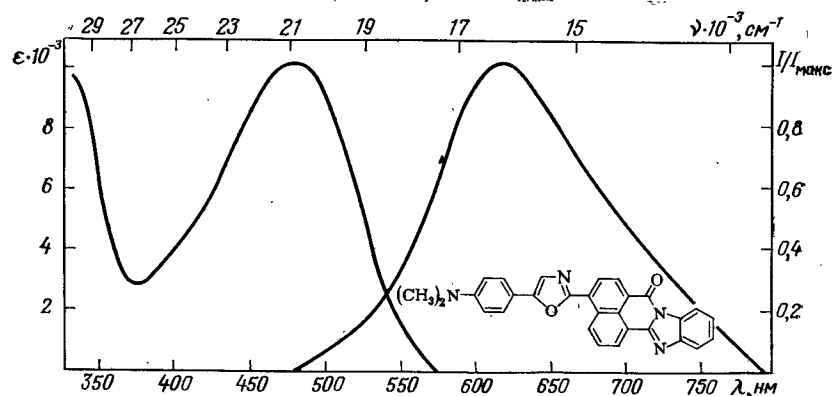


Рис. XXVI. 5-(4-Диметиламинофенил)-2-(1,8-нафтолен-1',2'-бензимидазолил-5)оксазол.

Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

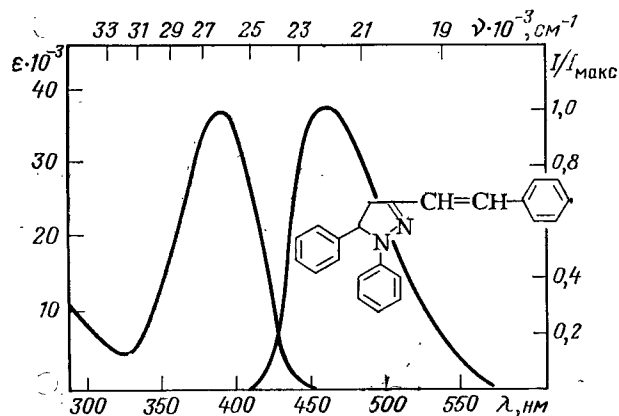


Рис. XXVII. 1,5-Дифенил-3-стирил-2-пирозолин.

Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм, $\eta = 0,56$.

Рис. XXVIII. 2-(Бифенилил)-5-фенилоксазол.

Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм, $\eta = 0,56$.

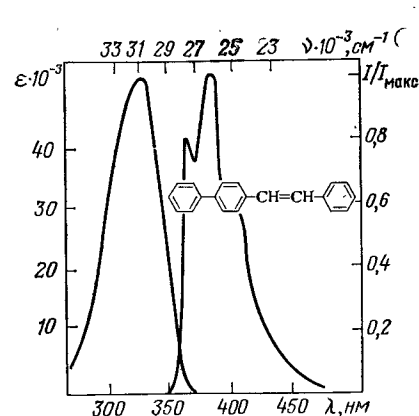
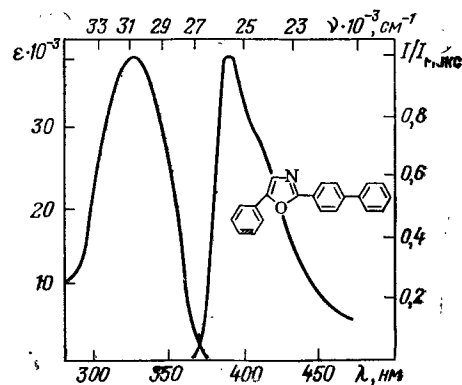


Рис. XXIX. 1-Фенил-2-(4-бифенилил)этилен.

Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм, $\eta = 0,79$.

Рис. XXX. 2-(4-Дифторметилсульфонил)-5-фенилоксазол.

Растворитель толуол; $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм, $\eta = 0,78$.

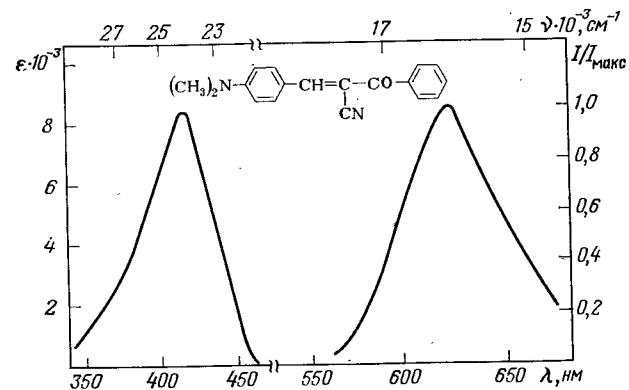
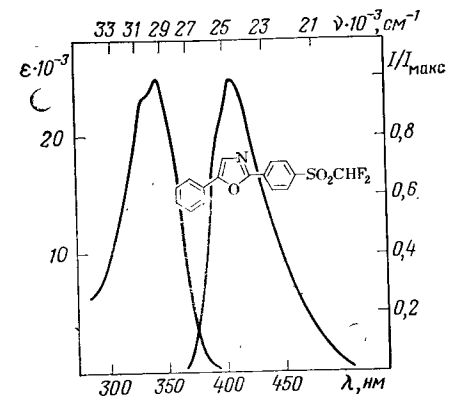


Рис. XXXI. α -Бензоил-4-диметиламиноциннамонитрил.

Растворитель циклогексан. Флуоресценция порошка при 293 К; $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

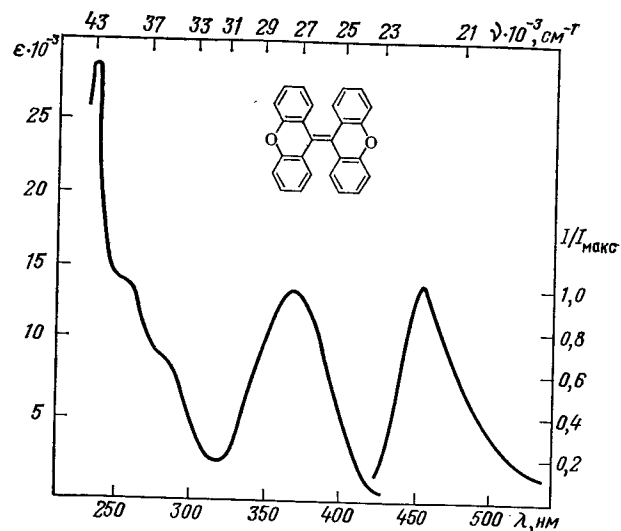


Рис. XXXII. Диксантлен.
Растворитель хлороформ. Флуоресценция порошка при 293 К; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

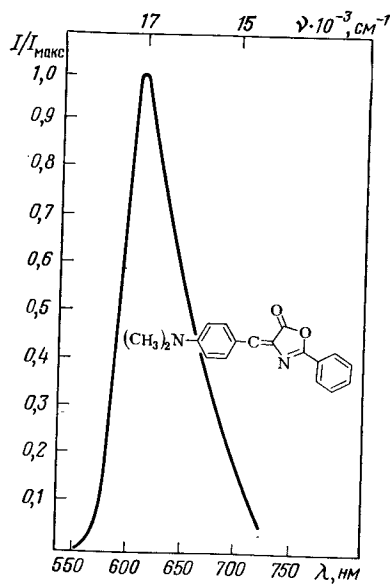


Рис. XXXIII. 4-(4-Диметиламинобензилиден)-2-фениллоксазолон-5.
Флуоресценция порошка при 293 К; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

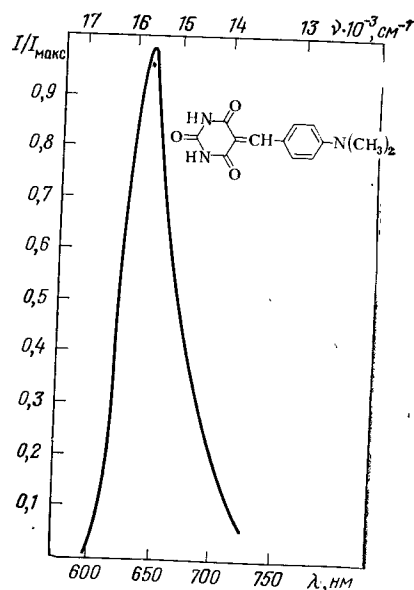


Рис. XXXIV. 5-(4-Диметиламинобензилиден)барбитуровая кислота.
Флуоресценция порошка при 293 К; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

Рис. XXXV. N-Салицилиден-4-диметиламиноанилин.

Растворитель хлороформ. Флуоресценция порошка при 293 К; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

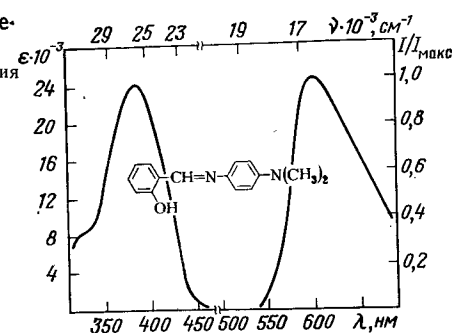
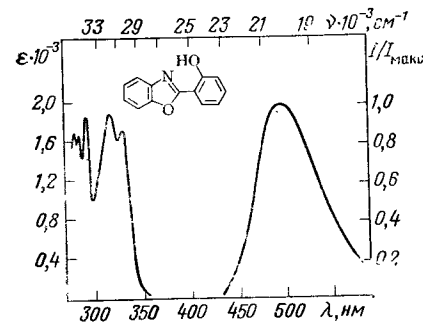


Рис. XXXVI. 2-(2-Гидроксифенил)бензоксазол.

Растворитель метанол. Флуоресценция порошка при 293 К; $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.



ЛИТЕРАТУРА

1. Левшин В. Л., Левшин Л. В. Люминесценция и ее применение. М., Наука, 1972. 182 с.
2. Förster T. Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen, Vandenhoeck Ruprecht, 1951. 320 S.
3. Степанов Б. И. — В кн.: Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1955, с. 560—576, 579—581.
4. Вест В. Применение спектроскопии в химии. М., Издательство, 1959. 659 с.
5. Божьевольнов Е. А. Люминесцентный анализ. М., Химия, 1966. 415 с.
6. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., Наука, 1967. 616 с.
7. Нурмухаматов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М., Химия, 1971. 216 с.
8. Wilkinson F. — In: Advances in Photochemistry. N. Y. etc., 1964, v. 3, p. 241—268.
9. Bertman I. B. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. N. Y. — London, Academic Press, 1965. 258 p.
10. Murrell J. N. The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules. London, Chapman and Hall, Ltd., 1971. 328 p.

11. Комарова В. М., Плотников В. Г. — В кн.: Квантовая химия. Кишинев, Штиинца, 1975. К-121.
12. Шигорин Д. Н. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, вып. 1, с. 32—43.
13. Günter U. — Z. Naturforsch., 1979, Bd. 34A, № 7, S. 799—803.
14. Dolganov V. K., Bolotin V. M. — Molec. Cryst. a. Liquid Cryst., 1978, v. 47, p. 179—185.
15. Красовицкий Б. М. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, т. 47, вып. 7, с. 1301.
16. Красовицкий Б. М. — В кн.: Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ. М., НИИТЭХим, 1967, вып. 8(14), с. 7—25.
17. А. с. 540856, 1977 (СССР).
18. Переяслова Д. Г., Скрипкина В. Т., Ягупольский Л. М. — Ж. прикл. спектроскопии, 1972, т. 17, вып. 1, с. 101—104.
19. Heller A. — J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 10, p. 2839—2851.
20. Снагощенко Л. П., Богданова Л. И., Григорьева В. И. — В кн.: Спинтлители и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1973, вып. 2, с. 9—15.

20. Lippert E. — Z. phys. Chem. (N. F.), 1954, Bd. 2, S. 328—335. 21. Кра-
совицкий Б. М., Болотин Б. М. — Химия гетероцикл. соед., 1974, вып. 11,
с. 1443—1460. 22. Люминесцентные материалы и химические вещества (ката-
лог). Черкассы, отделение НИИТЭХима, 1975. 138 с. 23. Нурмухаме-
тов Р. Н. — Усп. химии, 1966, т. 35, вып. 6, с. 1129—1159. 24. Цандер М. —
Там же, 1961, т. 30, вып. 10, с. 1258—1271. 25. Zander M. — Z. Naturforsch.,
1973, Bd. 28A, № 8, S. 1381—1382. 26. Rauhut M. M. e. a. — J. Org. Chem.,
1975, v. 40, № 3, p. 330—335. 27. Birks I. B., Christophorou L. G. — Nature,
1962, v. 196, № 4849, p. 33—35. 28. А. с. 791722, 1979 (СССР). 29. Stark J.,
Meyer R. — Phys. Z., 1907, Bd. 8, № 3, S. 250—255. 30. King L. A. — J. Chem.
Res. Synop., 1980, № 18, p. 90—95.

31. Park Su-Moon — Photochem. a. Photobiol., 1978, v. 28, № 1, p. 83—90.
32. Зелинский В. В. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1949, т. 13, вып. 1, с. 43—48.
33. Gold H. — In: Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie. München —
Berlin, Urban Schwarzenberg, 1960, Bd. 11, S. 688—696. 34. Reiser A.,
Wright T. R. — J. Chem. Phys., 1973, v. 59, № 6, p. 3433—3434. 35. Musha Y.
e. a. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, № 2, p. 503—506. 36. Черка-
сов А. С. — Оптика и спектр., 1959, т. 6, вып. 4, с. 496—502. 37. Черка-
сов А. С. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, т. 20, вып. 4, с. 478—481. 38. Suzu-
ki S., Baba H. — J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 2, p. 349—353. 39. Vander
Donckt E. e. a. — J. Photochem., 1973, v. 1, № 5, p. 429—432. 40. Schoof S.
e. a. — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1978, Bd. 82, № 10, S. 1068—1073.

41. Черкасов А. С. — Докт. дис. Минск, БГУ, 1965. 42. Жевандров Н. Д.,
Левшин В. Л., Мозгова К. К. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1949, т. 13, вып. 1,
с. 49—66. 43. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Л., Госхимиз-
дат, 1957. 1665 с. 44. Tietze E., Bayer O. — App. Chem., 1939, Bd. 540, S. 189—
210. 45. Wood J. H. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 1334—1335. 46. Пат.
2525679, 1976 (ФРГ). 47. The Chemistry of Synthetic Dyes. Ed. by K. Venkata-
raman, N. Y. — London, Academic Press, 1971. 1441 p. 48. Малкес Л. Я., Шуби-
на Л. В., Тимченко А. И. — В кн.: Сцинтилляторы и сцинтилляционные мате-
риалы. Харьков, ХГУ им. А. М. Горького, 1963, вып. 2, с. 68—74. 49. Мал-
кес Л. Я., Нагорная Л. Л., Тимченко А. И. — Оптика и спектр., 1961, т. 10,
вып. 4, с. 557—558. 50. Малкес Л. Я., Шубина Л. В. — ЖОХ, 1962, т. 32,
вып. 5, с. 1542—1544.

51. Малкес Л. Я., Шубина Л. В. — Там же, вып. 1, с. 287—290. 52. Dre-
fahl G., Ponsold K. — Chem. Ber., 1960, Bd. 93, № 2, S. 472—481. 53. Шуби-
на Л. В., Малкес Л. Я. — Ж. орг. хим., 1965, т. 1, вып. 2, с. 347—348. 54. Пат.
3476747, 1969 (США). 55. Campbell T. W., McDonald R. N. — J. Org. Chem.,
1959, v. 24, № 9, p. 1246—1251. 56. Листвин В. Н. и др. — Ж. орг. хим., 1981,
т. 17, вып. 8, с. 1711—1716. 57. Домбровский А. В., Домбровский В. А. — Усп.
химии, 1966, т. 35, вып. 10, с. 1771—1787. 58. Mitchell R. H. — Tetrahedron Lett.,
1973, № 44, p. 4395—4398. 59. Schmitt J. e. a. — C. r. Acad. sci., 1956, v. 242,
№ 5, p. 649—651. 60. Михайлов Б. М., Поваров Л. С., Тер-Саркисян Г. С. —
В кн.: Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. М., ВНИИ химреак-
тивов, 1960, с. 155—170.

61. Нагорная Л. Л., Малкес Л. Я., Шубина Л. В. — Оптика и спектр.,
1962, т. 12, вып. 5, с. 644—646. 62. Нагорная Л. Л., Малкес Л. Я., Шуби-
на Л. В. — Ж. прикл. спектр., 1966, т. 4, вып. 5, с. 466—468. 63. Гобов Г. В.,
Нурмухаметов Р. Н., Нагорная Л. Л. — ЖФХ, 1964, т. 38, вып. 5, с. 1142—
1147. 64. Нагорная Л. Л., Нурмухаметов Р. Н., Малкес Л. Я. и др. — Изв.
АН СССР, сер. физ., 1963, т. 27, вып. 6, с. 748—753. 65. Lunde K., Zech-
meister L. — Acta chem. Scand., 1954, v. 8, № 8, p. 1421—1432. 66. Бароки Е. Е., Ко-
вырина К. А. — ЖОХ, 1960, т. 30, вып. 5, с. 1670—1673. 67. Paerschke H., Süs-
se K. E., Weisch D. G. — App. Phys. (DDR), 1979, Bd. 36, № 2, S. 81—90.
68. Mallory F. V. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 22, p. 4361—4362.
69. Dickermann S. C., Zimmerman J. — J. Org. Chem., 1974, v. 39, № 23,

p. 3429—3430. 70. Коваленко Н. П., Абдукадилов А., Герко В. И. и др. — Ж.
прикл. спектр., 1980, т. 32, вып. 6, с. 1036—1041.

71. Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических
соединений. М., Издательство, 1957. 386 с. 72. Гобов Г. В. — Оптика и спектр.,
1963, т. 15, вып. 3, с. 362—370. 73. Болотникова Т. Н., Гобов Г. В. — Изв. АН
СССР, сер. физ., 1963, т. 27, вып. 5, с. 683—685. 74. Нурмухаметов Р. Н., Ми-
лешина Л. А., Малкес Л. Я. и др. — Оптика и спектр., 1966, т. 20, вып. 6,
с. 970—975. 75. Zechmeister L. — Fortsch. Chem. org. Naturstoffe, 1960, Bd. 18,
S. 223—249. 76. Клочков В. П., Коротков С. М. — Оптика и спектр., 1964, т. 16,
вып. 5, с. 833—841. 77. Sandoval A., Zechmeister L. — J. Am. Chem. Soc., 1947,
v. 69, N 3, p. 553—557. 78. Lunde K., Zechmeister L. — Ibid., 1954, v. 76, № 9,
p. 2308—2313. 79. Sehelnic E. D. e. a. — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 27, N 4,
p. 586—588. 80. Никитина А. Н., Пономарева Н. А., Яновская Л. А. и др. —
Оптика и спектр., 1976, т. 40, вып. 2, с. 251—257.

81. Никитина А. Н. и др. — Там же, 1959, т. 6, вып. 3, с. 354—365. 82. Шу-
бина Л. В. Канд. дис. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966. 83. Мал-
кес Л. Я., Шубина Л. В., Винецкая Ю. М. — В кн.: Монокристаллы, сцинтил-
ляторы и органические люминофоры. Харьков, ХГУ им. А. М. Горького, 1967,
вып. 1, с. 78—81. 84. Нурмухаметов Р. Н., Милешина Л. А., Малкес Л. Я.
и др. — Оптика и спектр., 1966, т. 20, вып. 1, с. 36—41. 85. Красовицкий Б. М.,
Мальцева Н. И., Нурмухаметов Р. Н. — Укр. хим. ж., 1965, т. 31, вып. 8,
с. 828—834. 86. Болотникова Т. Н., Малкес Л. Я., Назаренко А. И. и др. —
Ж. прикл. спектр., 1968, т. 9, вып. 5, с. 858—863. 87. Болотникова Т. Н., Мал-
кес Л. Я., Назаренко А. И. и др. — Там же, вып. 4, с. 680—687. 88. Мал-
кес Л. Я. Канд. дис. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963. 89. Шорыгин П. П.,
Иванова Т. М. — ДАН СССР, 1958, т. 121, вып. 1, с. 70—73. 90. Kobayashi T.,
Degenkolb E. O., Rentzepis P. M. — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 5, p. 3118—
3121.

91. Пат. 1484038, 1977 (Англия). 92. Пат. 3904678, 1975 (США).
93. Kauffmann H. — Ber., 1917, Bd. 50, S. 1614—1623. 94. Пат. 43973, 1978
(Япония). 95. А. с. 192816, 1967 (СССР). 96. Buza D., Polaczkowa W. — Bull.
Acad. pol. sci., Ser. sci. chim., 1960, v. 8, № 10, p. 531—536. 97. Коваленко Н. П.,
Канд. дис. Харьков, Политехн. ин-т им. В. И. Ленина, 1972. 98. Малкес Л. Я.,
Коваленко Н. П. — Ж. орг. хим., 1969, т. 5, вып. 5, с. 916—918. 99. Мал-
кес Л. Я., Коваленко Н. П., Винецкая Ю. М. — Ж. прикл. спектр., 1969, т. 11,
вып. 5, с. 854—858. 100. Малкес Л. Я., Задорожный Б. А., Коваленко Н. П. —
В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ моно-
кристаллов, 1973, вып. 2, с. 49—55.

101. Morgan D. D., Horgan S. W., Orchin M. — Tetrahedron Lett., 1970,
№ 49, p. 4347—4350. 102. Малкес Л. Я., Бороненко Т. П. — Ж. прикл. спектр.,
1974, т. 21, вып. 1, с. 172—175. 103. Малкес Л. Я., Минакова Р. А., Боронен-
ко Т. П. — В кн.: Тезисы докладов Всес. совещания по органическим люмино-
форам. Харьков, 10—16 сентября 1976. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1976,
с. 34—35. 104. Журавлева Т. С. и др. — Оптика и спектр., 1967, т. 22, вып. 6,
с. 898—902. 105. Гобов Г. В. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1963, т. 27, вып. 1,
с. 11—14; Прихотько А. Ф., Шпак М. Т. — Оптика и спектр., 1958, т. 4, вып. 1,
с. 30—39. 106. Базыль О. К. и др. — Ж. прикл. спектр., 1981, т. 35, вып. 2,
с. 261—267. 107. Heller C. A. e. a. — J. Chem. a. Eng. Data, 1974, v. 19, № 3,
p. 214—219. 108. Пат. 3911038, 1975 (США). 109. Rauhut M. M. e. a. — J. Org.
Chem., 1975, v. 40, № 3, p. 330—335. 110. Jencks W. P. — J. Am. Chem. Soc.,
1959, v. 81, № 2, p. 475—481; 1963, v. 85, № 18, p. 2843—2848.

111. Шигорин Д. Н. — В кн.: Водородная связь. М., Наука, 1964, с. 195—
218. 112. McIntire F. C. — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 6, p. 1377—1380.
113. Vavon G., Bourgeois L. — Bull. Soc. chim. France. Ser. 5, 1935, № 2,
p. 2084. 114. Barrow F., Thornycroft F. J. — J. Chem. Soc., 1939, p. 769—773.
115. Kröhnke F., Leister H., Vogt I. — Ber., 1957, Bd. 90, № 12, S. 2792—2800.

116. Пат. 2513996, 1950 (США). 117. *Toth G., Pinter I.* — *Tetrahedron Lett.*, 1974, № 9, p. 735—738. 118. *Wheeler O. H., Gore P. H.* — *J. Org. Chem.*, 1961, v. 26, № 9, p. 3298—3301. 119. Давыдовская Ю. А. Канд. дис. М., Пед. ин-т им. В. И. Ленина, 1966. 120. Азотетины/Под ред. Ю. А. Жданова. Ростов-на-Дону, РГУ, 1967. 293 с.

121. *Измаильский В. А., Смирнов Е. А.* — *ЖОХ*, 1956, т. 26, вып. 11, с. 3042—3060. 122. *Bürgi H.-B.* Doct. Dis. Zürich. 1969. 123. *Brocklehurst P.* — *Tetrahedron*, 1962, v. 18, № 3, p. 299—304. 124. *Красовицкий Б. М., Болотин Б. М., Нурмухаметов Р. Н.* — *ЖОХ*, 1964, т. 34, вып. 11, с. 3786—3791. 125. *Минкин В. И. и др.* — *ЖФХ*, 1964, т. 38, вып. 7, с. 1718—1728. 126. *Wurm-Gerlich D., Wettermark G., Weiss K.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, № 19, p. 4658—4663. 127. *Howard J., Leadbetter A., Sherwood M.* — *Mol. Cryst. a. Liquid Cryst. Lett.*, 1980, v. 56, № 9, p. 271—277. 128. *Мацкевич Т. Н. и др.* — *ДАН СССР*, 1973, т. 211, вып. 2, с. 382—384. 129. *Cohen M. D., Flavian S.* — *J. Chem. Soc., Ser. B*, 1967, № 4, p. 321—328. 130. *Брень В. А., Брень Ж. В., Минкин В. И.* — *Химия гетероцикл. соед.*, 1973, вып. 2, с. 154—157.

131. *Chatterjee K. K., Douglas B. E.* — *Spectrochim. acta*, 1965, v. 21, № 9, p. 1625—1631. 132. *Cherette J., Talhause G., Teysse P.* — *Ibid.*, 1964, v. 20, № 4, p. 597—618. 133. *Минкин В. И., Олехнович Л. П., Симкин Б. Я.* — *ЖОХ*, 1971, т. 7, вып. 11, с. 2364—2372. 134. *Чернова Н. И., Болотин Б. М., Рябокобылко Ю. С. и др.* — В кн.: *Химические реактивы и препараты. Труды ИРЕА. М.*, 1973, вып. 35, с. 57—67. 135. *Dudek G. O., Dudek E. P.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, № 11, p. 2407—2412. 136. *Красовицкий Б. М., Асмаев О. Т., Княжанский М. И. и др.* — *ЖФХ*, 1971, т. 45, вып. 6, с. 1467—1472. 137. *Richey W. F., Becker R. S.* — *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, № 5, p. 2092—2101. 138. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ. М., НИИТЭХим, 1967, вып. 8(14). 289 с. 139. *Potashnik R., Ottolenghi M.* — *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, № 9, p. 3671—3681. 140. *Красовицкий Б. М., Смелякова В. Б.* — *Укр. хим. ж.*, 1967, т. 33, вып. 1, с. 79—87.

141. *Красовицкий Б. М., Мальцева Н. И.* — *Ж. орг. хим.*, 1966, т. 2, вып. 5, с. 894—898. 142. *Измаильский В. А., Лобова О. И.* — *ЖОХ*, 1973, т. 43, вып. 6, с. 1410—1411. 143. *Красовицкий Б. М., Смелякова В. Б., Винецкая Ю. М.* — *Укр. хим. ж.*, 1967, т. 33, вып. 3, с. 295—296. 144. *Княжанский М. И., Стрюков М. Б., Минкин В. И.* — *Оптика и спектр.*, 1972, т. 33, вып. 5, с. 879—886. 145. *Княжанский М. И.* — *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1983, т. 47, вып. 7, с. 1309. 146. *Княжанский М. И.* — В кн.: *Тезисы Всес. совещания по молекулярной люминесценции и ее применениям*, Харьков, 11—15 октября 1982. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1982, с. 112. 147. *Осипов О. А., Жданов Ю. А., Княжанский М. И. и др.* — *ЖФХ*, 1967, т. 41, вып. 3, с. 641—648. 148. *Скрипкина В. Т., Винецкая Ю. М., Переяслова Д. Г. и др.* — *Ж. прикл. спектр.*, 1975, т. 22, вып. 4, с. 703—705. 149. *Минкин В. И., Осипов О. А., Княжанский М. И. и др.* — *ЖОХ*, 1965, т. 35, вып. 2, с. 397—398. 150. *Олехнович Л. П., Любарская А. Э., Княжанский М. И.* — *Ж. орг. хим.*, 1973, т. 9, вып. 6, с. 1724—1730.

151. *Княжанский М. И.* — В кн.: *Тезисы докладов IV Всес. совещания по фотохимии*, Ленинград, 18—20 ноября 1981. Л., ГОИ, 1981, с. 160. 152. *Бетин О. И., Нурмухаметов Р. Н., Шигорин Д. Н. и др.* — *ДАН СССР*, 1976, т. 227, вып. 1, с. 126—129. 153. *Герской Я. А., Болотин Б. М., Брудзь В. Г. и др.* — *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1963, т. 27, вып. 6, с. 754—757. 154. *Смирнов Е. А., Кириченко Л. Н.* — *ЖФХ*, 1972, т. 46, вып. 8, с. 1924—1927. 155. А. с. 384853, 1973 (СССР). 156. *Болотин Б. М., Брудзь В. Г., Красовицкий Б. М.* — В кн.: *Тезисы докладов симпозиума «Строение, свойства и применение азотетинов»*, Харьков, 25—27 ноября 1965. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1965, с. 3. 157. *Чернова Н. И.* Канд. дис. М., ВНИИ химреактивов, 1974. 158. *Асмаев О. Т., Княжанский М. И., Красовицкий Б. М. и др.* — *ЖФХ*, 1972, т. 46, вып. 3, с. 638—642. 159. *Cohen M. D., Flavian S.* — *J. Chem. Soc.*,

Ser. B, 1967, № 4, p. 317—321. 160. *Казыцына Л. А., Мищенко В. В.* — *Вестник МГУ, сер. хим.*, 1964, вып. 3, с. 22—29.

161. *Nakagaki R., Kobayashi T., Nakamura J.* — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1977, v. 50, p. 1909—1914. 162. *Минкин В. И., Олехнович В. П., Княжанский М. И. и др.* — *Ж. орг. хим.*, 1974, т. 10, с. 817—821. 163. *Бетин О. И.* Канд. дис. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1977. 164. *Rauh R. D.* — *Diss. Abstr. Int.*, 1973, v. 33B, № 4748. 165. *Horvath G., Kiss A. I.* — *Spectrochim. acta (A)*, 1967, v. 23, № 4, p. 921—924. 166. *Панов Ю. Н., Адрова Н. А., Котон М. М.* — *Оптика и спектр.*, 1959, т. 7, вып. 1, с. 29—34. 167. *Вартамян С. А., Шаролян Э. Г., Мушегян А. В.* — *ДАН Арм. ССР*, 1962, т. 34, вып. 4, с. 151—153. 168. Пат. 3222290, 1965 (США). 169. *Evelth E. M.* — *Theoret. chim. acta*, 1970, v. 16, № 1, p. 22—32. 170. *Dann O., Nickel P.* — *Ann. Chem.*, 1963, Bd. 667, S. 101—116.

171. *Винецкая Ю. М., Воронков Г. М., Красовицкий Б. М.* — *Химия гетероцикл. соед.*, 1968, вып. 1, с. 180—181. 172. *Balemans M. G. M., van de Veerdonk F. C. G.* — *Experientia*, 1967, v. 23, № 11, p. 906—907. 173. *Chen R. F.* — *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1968, v. 60, p. 598—601. 174. *Klein R., Tatischeff J.* — *Chem. Phys. Lett.*, 1977, v. 51, № 2, p. 333—338. 175. *Pereira L. C. e. a.* — *J. Photochem.*, 1978, v. 9, № 5, p. 425—432. 176. *Matsuoka M. e. a.* — *Koré karaku dзасси*, 1971, v. 74, № 3, p. 440—445. 177. *Pinkham Ch. A.* — *Diss. Abstr.*, 1968, v. 28B, № 11, p. 4534—4535. 178. *Bonnier J. M., Jardon P., Blanehi J.* — *Bull. Soc. chim. France*, 1968, № 12, p. 945—979. 179. *Градюшко А. Т., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. и др.* — *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1970, т. 34, вып. 3, с. 636—640. 180. *Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н.* *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений*. Минск, Наука и техника, 1968. 517 с.

181. *Цвирко М. П., Соловьев К. Н., Градюшко А. Т. и др.* — *Ж. прикл. спектр.*, 1974, т. 20, вып. 3, с. 528—530. 182. *Becker R. S., Allison J. B.* — *J. Phys. Chem.*, 1970, v. 35, № 3, p. 359—375. 183. *Kampas F. J., Gouterman M.* — *J. Luminescence*, 1978, v. 17, № 4, p. 439—447. 184. *Чекута В. Г., Кузьменков А. А.* — В кн.: *Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ВНИИ химреактивов*, 1970, вып. 22, с. 98—100. 185. А. с. 248692, 1969 (СССР). 186. Пат. 42340, 1963 (Румыния). 187. *Valaban A. T. e. a.* — *Tetrahedron*, 1963, v. 19, p. 169—176. 188. *Dhane D. L. e. a.* — *Govt India Atom. Energy Commis. (Rept)*, 1975, № 792, 21 p. 189. *Севастьянова Т. К., Володарский Л. Б.* — *Ж. орг. хим.*, 1972, т. 7, вып. 9, с. 1974—1979. 900. Пат. 22423, 1969 (Япония).

191. Пат. 14104, 1969 (Япония). 192. Пат. 896219, 1962 (Англия). 193. *Левин Я. А., Скоробогатова М. С.* — *Химия гетероцикл. соед.*, 1967, вып. 6, с. 1114—1116. 194. Заявка 52—139066, 1977 (Япония). 195. *Ott D. G., Hayes F. N., Kerr V. N.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, № 9, p. 1941—1944. 196. *Lee L. A., Robb R. A.* — *IEEE J. Quantum Electronics*, 1980, v. QE-16, № 7, p. 777—784. 197. *Луцкий А. Е., Шенель А. В., Швайка О. П.* — *Химия гетероцикл. соед.*, 1968, вып. 2, с. 364—367; 1969, вып. 3, с. 461—467. 198. *Красовицкий Б. М., Мальцева Н. И.* — *Оптика и спектр.*, 1967, т. 22, вып. 3, с. 397—402. 199. *Нагорная Л. Л., Мнацаканова Т. Р., Греков А. П. и др.* — *Там же*, 1965, т. 18, вып. 3, с. 403—406. 200. *Lescq I. C. e. a.* — *Chem. Phys. Lett.*, 1978, v. 54, № 3, p. 616—618.

201. *Галева А. И., Майер Г. В., Данилова В. И.* — *Ж. прикл. спектр.*, 1981. 12 с. (рукопись деп. в ВИНТИ, № 4670—81). 202. А. с. 606858, 1978 (СССР). 203. *Красовицкий Б. М., Шершуков В. М., Волков В. Л. и др.* — В кн.: *Тезисы Всес. совещания по молекулярной люминесценции и ее применениям*, Харьков, 11—15 октября 1982. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1982, с. 124. 204. *Красовицкий Б. М., Шершуков В. М., Ягупольский Л. М.* — *Химия гетероцикл. соед.*, 1982, вып. 8, с. 1042—1046. 205. *Попова Н. А., Юшко Э. Г., Красовицкий Б. М. и др.* — *Там же*, 1983, вып. 1, с. 26—36. 206. *Красовицкий Б. М. и др.* — *Ж. прикл. спектр.*, 1968, т. 9, вып. 3, с. 485—488. 207. *Никифоров В. В., Зволинский В. П., Гусаров А. Н. и др.* — В кн.: *Современные за-*

дачи в точных науках. М., Университет дружбы народов им. П. Лумумбы, 1977, с. 71—74. 208. Григорьева В. И., Красовицкий Б. М. — Химия гетероцикл. соед., 1967, вып. 4, с. 761—763. 209. Красовицкий Б. М., Григорьева В. И. — Там же, 1968, вып. 6, с. 1127—1129. 210. Siegrist A. E. — Helv. chim. acta, 1967, Bd. 50, S. 906—957.

211. Красовицкий Б. М., Цукерман С. В., Афанасиади Л. Ш. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1977, вып. 12, с. 1616—1618; 1982, вып. 5, с. 617—621. 212. Красовицкий Б. М., Волков В. Л., Шершук В. М. и др. — В кн.: Физика и химия монокристаллов и сквнтилляторов. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1981, вып. 7, с. 184—192. 213. А. с. 182162, 1966 (СССР). 214. Григорьева В. И., Мильнер Р. С., Красовицкий Б. М. — В кн.: Монокристаллы, сквнтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 98—104. 215. Григорьева В. И., Гундер О. А., Красовицкий Б. М. и др. — Ж. прикл. спектр., 1968, т. 8, вып. 5, с. 884—887. 216. Пат. 418287, 1967 (Швейцария). 217. Верецагина Н. И., Постовский И. Я. — ЖОХ, 1960, т. 30, вып. 12, с. 4024—4026. 218. Wiley R. H. e. a. — J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 732—738. 219. Szucs L. — Chem. zvesti, 1969, v. 23, p. 677—686. 220. А. с. 239344, 1969 (СССР).

221. Заявка 2352245, 1975 (ФРГ); Пат. 1445705, 1978 (ФРГ). 222. Neunhoeffer O., Alsdorf G., Ulrich H. — Chem. Ber., 1959, Bd. 92, S. 252—255. 223. Ried W., Wagner K. — App. Chem., 1969, Bd. 724, S. 155—158. 224. Тищенко В. Г. Канд. дис. Харьков, ХГУ им. А. М. Горького, 1968. 225. Куцына Л. М., Тищенко В. Г. — В кн.: Монокристаллы, сквнтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 55—59. 226. Корнеева О. Г., Куцына Л. М., Тищенко В. Г. — Ж. прикл. спектр., 1971, т. 14, вып. 2, с. 288—292. 227. Белоус Г. Г., Безуглый В. Д. — ЖАХ, 1963, т. 18, вып. 10, с. 1250—1254. 228. Луцкий А. Е., Шепель А. В., Обухова Е. М. — Химия гетероцикл. соед., 1967, вып. 5, с. 948—949. 229. Куцына Л. М., Воевода Л. В., Тищенко В. Г. — Оптика и спектр., 1969, т. 26, вып. 2, с. 168—172. 230. Переяслова Д. Г., Бондаренко В. Е., Красовицкий Б. М. — Химия гетероцикл. соед., 1969, вып. 1, с. 114—117.

231. Sandler S. R., Tsou K. S. — J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1062—1067. 232. Орлов В. Д. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1977, вып. 1, с. 106—110. 233. Скрипкина В. Т., Переяслова Д. Г., Красовицкий Б. М. и др. — Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим., 1974, вып. 1, № 2, с. 81—85. 234. Орлов В. Д. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1977, вып. 11, с. 1538—1543. 235. Переяслова Д. Г., Скрипкина В. Т., Винецкая Ю. М. и др. — Ж. прикл. спектр., 1976, т. 25, вып. 2, с. 364—365 (деп. ВИНТИ № 2124—76). 236. Кутуля Л. А., Морина В. Ф., Шевченко А. Е. и др. — Ж. прикл. спектр., 1976, т. 27, вып. 1, с. 76—82. 237. Каримова А. З., Бочаров В. Г., Боченкова К. А. и др. — Там же, 1969, т. 11, вып. 5, с. 848—853. 238. Андреев Е. А., Ковырзина К. А., Барони Е. Е. — В кн.: Сквнтилляторы и сквнтилляционные материалы. М., ВНИИ химреактивов, 1960, с. 171—181. 239. Литвищенко Л. М., Левченко Н. Ф. — ЖОХ, 1959, т. 29, вып. 11, с. 3770—3776. 240. Тищенко В. Г., Фетисова М. М. — Ж. орг. хим., 1973, т. 9, вып. 2, с. 409—411.

241. Güsten H., Heinrich G., Frühbeis H. — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1977, Bd. 81, № 9, S. 810—815. 242. Буряковская Е. Г. Канд. дис. Харьков, ХГУ им. А. М. Горького, 1969. 243. Красовицкий Б. М., Афанасиади Л. Ш. — В кн.: Физика и химия монокристаллов и сквнтилляторов. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1981, вып. 7, с. 193—199. 244. Цукерман С. В. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1969, вып. 2, с. 268—272. 245. А. с. 272461, 1970 (СССР). 246. Leaver H., Rivett D. E. — Mol. Photochem., 1974, v. 6, № 2, p. 113—123. 247. Бондаренко В. Е., Переяслова Д. Г., Красовицкий Б. М. — В кн.: Монокристаллы, сквнтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 26—35. 248. Цукерман С. В. Докт. дис. Ростов на Дону, РГУ, 1972. 249. Барони Е. Е., Ковырзина К. А. — ЖОХ, 1963, т. 33, вып. 2, с. 583—586; Пат. 113229, 1975 (ГДР). 250. Цукерман С. В., Данильченко Э. В. — Вестник ХГУ, химия, 1974, т. 115, вып. 5, с. 94—102.

251. Цукерман С. В. и др. — В кн.: Монокристаллы, сквнтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 36—42. 252. А. с. 737398, 1980 (СССР). 253. Григорьева В. И., Шербак Л. Д., Красовицкий Б. М. — В кн.: Сквнтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 100—106; Морина В. Ф., Шербак Л. Д., Григорьева В. И. и др. — Ж. прикл. спектр., 1974, т. 21, вып. 4, с. 653—657. 254. Кутуля Л. А., Шевченко А. Е., Терехина Л. А. — В кн.: Сквнтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1975, вып. 4, с. 54—64; Кутуля Л. А., Шевченко А. Е., Морина В. Ф. и др. — Ж. прикл. спектр., 1978, т. 29, вып. 2, с. 365 (деп. ВИНТИ, № 1619—78). 255. Красовицкий Б. М., Пчелинова Л. Д., Афанасиади Л. Ш. и др. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, вып. 3, с. 640—644. 256. Пат. 2217284, 1972 (ФРГ). 257. Bhatnagar J., George M. V. — Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 1293—1298. Gladstone N. A. F., Norman R. O. C. — J. Chem. Soc. (C), 1966, № 17, p. 1536—1540. 258. Szücs L. e. a. — Acta Fac. pharm. Univ. Com., 1977, v. 31, p. 87—100. 259. Токмаков Г. П. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1980, вып. 1, с. 79—83. 260. Удачин Ю. М., Чурсинова Л. В., Денисов Л. К. и др. — В кн.: Тезисы докладов 2-й Всес. конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение». Душанбе, 27—30 сент. 1977. Минск, 1977, с. 89—91.

261. Пат. 1594850, 1979 (ФРГ). 262. А. с. 398591, 1973 (СССР). 263. Мальцева Н. И. Канд. дис. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974. 264. Shriner R. L., Upson R. W. — J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63, № 8, p. 2277—2278. 265. Пат. 2488094, 1949 (США). 266. Wright J. B. — Chem. Rev., 1951, v. 48, p. 398—541. 267. Пат. 620372, 1963 (Бельгия). 268. Somayajulu V. V., Rao N. V. S. — Current Sci., 1956, v. 25, № 3, p. 86—87. Rao N. V. S., Ratnam C. V. — Ibid., 1955, v. 24, № 5, p. 299—301. 269. Stephens F. F., Bower J. F. — J. Chem. Soc., 1950, № 7, p. 1722—1726. 270. Чернова Н. И., Лосева М. В., Болотин Б. М. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1973, вып. 4, с. 472—478.

271. Grellmann K. H., Tauer E. — J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, № 10, p. 3104—3108. 272. Grammaticakis P., Taxier H. — C. r. Acad. sci. (C), 1972, v. 274, № 9, p. 878—881. 273. Gelus M., Bonnier J. M. — J. Chem. Phys., 1967, v. 64, № 11-12, p. 1602—1606. 274. Gordon R. D., Jang R. F. — Can. J. Chem., 1970, v. 48, № 11, p. 1722—1729. 275. Пушкина Л. Н., Ткачев В. В. — Ж. прикл. спектр., 1964, т. 1, вып. 3, с. 275—279; Пушкина Л. Н., Ткачев В. В., Постовский И. Я. — ДАН СССР, 1963, т. 149, вып. 1, с. 135—138. 276. Ткачев В. В., Пушкина Л. Н. — Ж. прикл. спектр., 1965, т. 2, вып. 1, с. 63—68. 277. Marujata T., Kuroki N., Konishi K. — Koré karaaku dzassi, 1965, v. 68, № 12, p. 2428—2432. 278. Kondo M., Kuwano H. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, № 5, p. 1433—1435. 279. Janich I., Ristic P., Czajko J. — Acta phys. et chem. Izeged, 1977, v. 23, № 1, p. 111—116. 280. Orlando C. M., Wirth J. G., Heath D. R. — J. Heterocycl. Chem., 1970, v. 7, № 6, p. 1385—1389.

281. Orlando C. M., Wirth J. G., Heath D. R. — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1971, № 23, p. 1551—1552. 282. А. с. 413861, 1974 (СССР). 283. Ried W., Piechaczek D., Vollberg E. — App. Chem., 1970, Bd. 734, S. 13—22. 284. Пат. 3197475, 1965 (США); Пат. 6607767, 1966 (Нидерланды); Пат. 30192, 1968 (Япония). 285. Karvas M., Holcik I. — Chem. prům., 1967, d. 17, № 10, S. 543—549. 286. Dal Monie D., Mangini A., Passerini R. — Gazz. chim. ital., 1958, v. 88, № 11, p. 977—1034. 287. Schütt H.-U., Zimmermann H. — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1963, Bd. 67, № 1, S. 54—62. 288. Dobas J., Pirkli J., Hanousek V. — Chem. Listy, 1957, v. 51, № 6, p. 1113—1121. 289. Dobas J., Pirkli J. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1960, v. 25, № 3, p. 912—918. 290. Dobas J., Pirkli J. — Chem. Listy, 1957, v. 51, № 12, p. 2330—2333.

291. Siegrist A. E., Zweidler R. — Helv. chim. acta, 1972, v. 55, № 7, p. 2300—2329. 292. Merrill I. R., Bennett R. G. — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 4, p. 1410—1414. 293. Пат. 23628, 1969 (Япония). 294. Müller R., Dörr F. — Z. Elektrochem., 1959, Bd. 63, № 9—10, S. 1150—1156. 295. Logan L. M.,

Ross U. G. — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 8, p. 2903—2904. 296. *Stephenson H. P.* — Ibid., 1954, v. 22, p. 1077—1082. 297. *Barrio M. C. G. e. a.* — J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, № 15, p. 4891—4895. 298. *Wilk M., Rochlitz I.* — App. Chem., 1967, Bd. 701, S. 6—22. 299. *Силантвев Б. Я., Ведерников-Г. С., Танасейчук Б. С. и др.* — В кн.: Материалы Четвертого Уральского совещания по спектроскопии. Под ред. Г. П. Скорнякова Свердловск, Металлургия, 1965, с. 171—172. 300. *Zanker V., Reichel A.* — Z. Elektrochem., 1959, Bd. 63, № 9—10, S. 1133—1140; Bd. 64, № 3, S. 431—440.

301. *Курапов Б. П. и др.* — Ж. орг. хим., 1981, т. 17, вып. 1, с. 141—145; 175—179. 302. *Badger G. M., Pearse R. D., Pettit R.* — J. Chem. Soc., 1951, p. 3199—3203. 303. *Итченко Н. Ф., Дорогов В. В., Нижегородов Н. И.* — ЖФХ, 1971, т. 45, вып. 3, с. 713—715. 304. *Козлов Н. С. и др.* — Химия гетероцикл. соед., 1977, вып. 9, с. 1237—1240. 305. *Weisstuch A.* Doct. diss. St. Johns University, USA, 1969. 306. *Padhye M. R., Bhuje V. V.* — Current Sci., 1969, v. 39, № 9, p. 215—220. 307. *Henry M. S., Hoffman M. Z.* — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 15, p. 5201—5203. 308. Пат. 2790805, 1957 (США). 309. Пат. 2794803, 1957 (США). 310. *Segonne I.* Imprimerie E. Drouillard, 3 Place de la Victorie, Bordeaux, France, 1955. 143 p.

311. *Jerchel D., Heck H. E.* — App. Chem., 1958, Bd. 613, S. 171—179. 312. А. с. 702011, 1979 (СССР). 313. А. с. 702012, 1979 (СССР). 314. *Williams R. T.* — J. Roy. Inst. Chem., 1959, v. 83, p. 611—626. 315. *Wilk M., Blendel P., Rochlitz I.* — App. Chem., 1968, Bd. 712, S. 84—92. 316. *Wilk M., Rochlitz I.* — Ibid., 1966, Bd. 699, S. 107—111. 317. *Schulman S. G., Sanders L. B.* — Anal. chim. acta, 1971, v. 56, № 1, p. 83—89. 318. *Schulman S. G., Abate K., Kouf P.* — Ibid., 1973, v. 64, № 1, p. 59—67. 319. *Schulman S. G., Gerson H.* — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, № 10, p. 3692—3695. 320. *Lim E. C., Yu J. M. H.* — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 9, p. 3270—3275.

321. *Курапов П. Б., Клов Н. А.* — Химия гетероцикл. соед., 1979, вып. 9, с. 1237—1242. 322. Заявка 2363459, 1975 (ФРГ). 323. *Albert A.* — J. Chem. Soc., 1947, p. 244—250, 1225—1230. 324. *Wilkinson I. H., Finar I. L.* — Ibid., 1949, p. 759—762. 325. *Кучеренко А. П. и др.* — Химия гетероцикл. соед., 1974, вып. 9, с. 1257—1260. 326. *Проценко Е. Г., Тищенко В. Г., Дистанов Б. Г.* — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 117—123. 327. *Braun A.* — Rozpr. chem., 1962, v. 36, № 1, p. 151—156. 328. *Kerbow D. L.* — Diss. Abstr., 1966, v. 27B; № 2, p. 382. 329. *Гачко Г. А., Кивач Л. Н., Маскевич С. А. и др.* — ДАН БССР, 1979, т. 23, вып. 10, с. 925—928. 330. *Kleinwachter W., Drobnik I., Augenstein L.* — Photochem. a. Photobiol., 1966, v. 5, № 7, p. 579—586.

331. *Baba H., Goodman L., Valenti R. C.* — J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 23, p. 5410—5415. 332. *Borresen H. C.* — Acta chem. Scand., 1963, v. 17, p. 921—929. 333. *Kumashiro I.* — Ниппон кагаку дзасси, 1961, v. 82, p. 1224—1235. 334. Пат. 2209443, 1972 (ФРГ). 335. *Mataga N., Ezumi K.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, № 6, p. 1350—1354. 336. *Bluhm Th., Perkampus H.-H., Klor I. V.* — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, Bd. 76, № 12, p. 1251—1257. 337. *Drobnik I., Augenstein L.* — Photochem. a. Photobiol., 1966, v. 5, № 1, p. 13—30. 338. *Pullman A.* — Bull. Soc. chim. France, 1958, p. 641—644. 339. *Часникова С. С. и др.* — Ж. орг. хим., 1977, т. 13, вып. 4, с. 872—877. 340. *Болотин Б. М., Драпкина Д. А., Брудзь В. Г. и др.* — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 148—158.

341. *Голомолзин Б. В., Щербак Л. Д., Постовский И. Я.* — Химия гетероцикл. соед., 1969, вып. 6, с. 1131—1133. 342. *Tanimoto S., Shimojo S., Oda R.* — Юки госэй кагаку кёкайс, 1968, v. 26, № 2, p. 151—154. 343. *Matsuoka M. e. a.* — Когё кагаку дзасси, 1970, v. 73, № 10, p. 2195—2199. 344. Пат. 1416418, 1965 (Франция). 345. *Bolotin B. M., Drapkina D. A., Brudz V. G.* — In: Proc.

Conf. of Luminescence, 1966; Budapest, Hung. Acad. Sci., 1968, p. 626—631. 346. А. с. 167881, 1965 (СССР). 347. *Brown R. G., Haslam P. J., Hepworth J. D.* — Chem. a. Ind., 1980, № 14, p. 572—573. 348. *Lindquist L., Lundeen G. W.* — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, № 4, p. 1711—1712. 349. *Chen S.-C., Nakamura H., Tamura Z.* — Chem. a. Pharm. Bull., 1979, v. 27, № 2, p. 475—479. 350. *Forster I. S., Dudley D.* — J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 5, p. 838—840.

351. *Seybold P. G., Gouterman M., Callis J.* — Photochem. a. Photobiol., 1969, v. 9, № 3, p. 229—242. 352. *Иоффе И. С., Отген В. Ф.* — ЖОХ, 1962, т. 32, вып. 5, с. 1477—1480. 353. *Иоффе И. С., Гофман И. А.* — Там же, 1964, т. 34, вып. 6, с. 2039—2041. 354. *Гофман И. А.* — Ж. прикл. спектр., 1970, т. 13, вып. 6, с. 1011—1014. 355. *Левшин Л. В., Низамов Н.* — Вестник МГУ, физика, астрономия, 1969, вып. 3, с. 42—48. 356. *Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И. и др.* — ЖФХ, 1974, т. 48, вып. 1, с. 84—88. 357. *Снегов М. М., Резникова И. И., Черкасов А. С.* — Оптика и спектр., 1974, т. 36, вып. 1, с. 96—99. 358. *Левшин Л. В., Славнова Т. Д.* — Ж. прикл. спектр., 1967, т. 7, вып. 2, с. 234—239; вып. 6, с. 893—898. 359. *Чибисов А. К., Кеце Г. А., Левшин Л. В. и др.* — Оптика и спектр., 1975, т. 38, вып. 1, с. 83—88. 360. *Левшин Л. В., Мицель Ю. А., Низамов Н.* — Ж. прикл. спектр., 1969, т. 11, вып. 3, с. 509—514.

361. Заявка 2804530, 1979 (ФРГ). 362. *Жураускаене Э.* — Литовск. физ. сб., 1967, т. 7, вып. 1, с. 213—220. 363. *Reynolds G. A., van Allan J. A.* — J. Heterocycl. Chem., 1974, v. 11, № 4, p. 405—406. 364. *Witt J. R., Reynolds G. A., van Allan J. A.* — Tetrahedron, 1973, v. 29, № 6, p. 795—803. 365. *Maroni-Barnaud Y., Maroni P., Simalty M.* — Bull. Soc. chim. France, 1970, № 4, p. 1398—1403. 366. А. с. 535305, 1977 (СССР). 367. А. с. 167866, 1965 (СССР). 368. А. с. 380683, 1973 (СССР); *Забиякин Ю. Е., Смирнов В. С., Бахшиев Н. Г.* — Оптика и спектр., 1973, т. 25, вып. 6, с. 1167—1168. 369. *Martin E. A.* — Can. J. Chem., 1966, v. 44, № 15, p. 1783—1786. 370. *Stuzka V., Golovina A. P., Alimarin I. P.* — Coll. Czech. Chem. Commun., 1969, v. 34, № 1, p. 221—228.

371. *Миžik F.* — Ibid., v. 25, № 11, p. 2831—2840. 372. Пат. 48-39567, 1973 (Япония). 373. А. с. 224739, 1968 (СССР). 374. *Лосева М. В., Болотин Б. М.* — Химия гетероцикл. соед., 1972, вып. 10, с. 1341—1344. 375. *Андзюлене Б. К., Весене Т. Б.* — Ж. прикл. спектр., 1978, т. 28, вып. 4, с. 649—652. 376. *Старикова З. А., Ободовская А. Е., Болотин Б. М.* — Ж. структурн. хим., 1982, т. 23, вып. 1, с. 128—134. 377. *Афанасиади Л. Ш., Болотин Б. М., Левченко Н. Ф.* — Химия гетероцикл. соед., 1980, вып. 3, с. 390—393. 378. *Лосева М. В., Болотин Б. М., Иванова Г. А.* — ЖФХ, 1972, т. 46, вып. 9, с. 2195—2200. 379. Пат. 1070326, 1967 (Англия). 380. Пат. 3169129, 1965 (США).

381. Пат. 2209872, 1972 (ФРГ). 382. Пат. 3658817, 1972 (США). 383. *Нурмухаметов Р. Н.* — Оптика и спектр., 1967, т. 23, вып. 3, с. 389—395. 384. *Артемова Л. К., Клименко В. Г., Рудовская К. А. и др.* — Ж. прикл. спектр., 1981, т. 34, вып. 6, с. 1065—1070. 385. *Сухоруков А. А., Задорожный Б. А., Лаврушин В. Ф.* — Теор. и эксп. химия, 1970, т. 6, вып. 5, с. 602—607. 386. *Никитин А. Н. и др.* — Оптика и спектр., 1973, т. 34, вып. 2, с. 289—293. 387. *Цукерман С. В., Масленникова В. П., Лаврушин В. Ф.* — Там же, 1967, т. 23, вып. 3, с. 396—402; *Цукерман С. В., Масленникова В. П., Никитченко В. М. и др.* — Ж. прикл. спектр., 1970, т. 12, вып. 1, с. 91—96. 388. *Цукерман С. В., Бугай А. И., Лаврушин В. Ф.* — Химия гетероцикл. соед., 1972, вып. 7, с. 949—953. 389. *Красовицкий Б. М., Переяслова Д. Г., Задорожный Б. А. и др.* — ДАН СССР, 1965, т. 160, вып. 1, с. 123—124; А. с. 170739, 1965 (СССР). 390. *Левченко Н. Ф., Подгорная Л. М.* — Ж. прикл. спектр., 1968, т. 8, вып. 1, с. 164—165.

391. *Красовицкий Б. М., Левченко Н. Ф., Матвеев В. К. и др.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1967, т. 12, вып. 6, с. 713; А. с. 194828, 1967 (СССР). 392. *Левченко Н. Ф., Афанасиади Л. Ш., Остис Л. Л.* — В кн.: Сцинтилляторы

и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 17—23. 393. Афанасиади Л. Ш., Винецкая Ю. М., Левченко Н. Ф. и др. — Ж. прикл. спектр., 1974, т. 21, вып. 2, с. 258—261. 394. Bhuje V. V., Karnik R. R., Padhye M. R. — Indian J. Pure a. Appl. Phys., 1971, v. 9, № 6, p. 380—382. 395. Винецкая Ю. М. Канд. дис. М., НИИ органических полупродуктов и красителей, 1969. 396. Красовицкий Б. М., Переяслова Д. Г., Задорожный Б. А. и др. — Ж. прикл. спектр., 1971, т. 15, вып. 3, с. 461—465. 397. Казанков М. В., Пуца Г. И., Мухина Л. Л. — Химия гетероцикл. соед., 1972, вып. 12, с. 1651—1655. 398. Казанков М. В., Уфимцев В. Н. — Там же, 1972, вып. 3, с. 373—377. 399. Казанков М. В., Пуца Г. И., Мухина Л. Л. — Там же, 1973, вып. 5, с. 610—616. 400. Dalton J. Ch., Montgomery F. C. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 19, p. 6230—6232.

401. Валькова Г. А., Шербо С. Н., Шигорин Д. Н. — ДАН СССР, 1978, т. 240, вып. 4, с. 884—887. 402. Siegmund M., Bending G. — Z. Chem., 1978, Bd. 18, № 11, S. 409—410. 403. Siegmund M., Bending G. — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1978, Bd. 82, № 10, S. 1061—1068. 404. Schulman S. G., Sturgeon R. J. — Anal. chim. acta, 1977, v. 93, p. 239—247. 405. Joshihara K., Kearns D. R. — J. Chem. Phys., 1966, v. 45, № 6, p. 1991—1999; Kiboyama A. — То же когэ сикэнсе хококу, J. Nat. Chem. Lab. Ind., 1978, v. 73, № 8, p. 348—352; РЖХим, 1980, 6Б148. 406. Huggenberger Ch., Labhart H. — Helv. chim. acta, 1978, v. 61, № 1, p. 250—257. 407. Красовицкий Б. М., Назаренко А. И. — Оптика и спектр., 1967, т. 22, вып. 5, с. 747—751; Укр. хим. ж., 1968, т. 34, вып. 5, с. 483—486. 408. Щеглова Н. А., Шигорин Д. Н. — ЖФХ, 1964, т. 38, вып. 5, с. 1261—1267; Nepřas H., Novák A. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1977, v. 42, № 8, p. 2343—2351. 409. Щеглова Н. А., Горелик М. В. — ЖФХ, 1970, т. 44, вып. 12, с. 2988—2995. 410. Allen N. S., McKellar J. F. — J. Photochem., 1977, v. 7, № 2, p. 107—111.

411. Аношин А. Н., Шигорин Д. Н., Горелик М. В. — ЖФХ, 1979, т. 53, вып. 3, с. 761—763. 412. Горелик М. В., Ланцман С. Б. — Химия гетероцикл. соед., 1968, вып. 3, с. 453—458; Горелик М. В., Гладышева Т. Х., Шапегъко Н. Н. — Там же, 1971, вып. 2, с. 238—243. 413. Горелик М. В., Винецкая Ю. М. — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 60—66. 414. Пат. 35956, 1972 (Япония). 415. Zandler M. — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1967, Bd. 71, № 4, S. 424—429. 416. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., Химия, 1977. 487 с. 417. Левшин В. Л., Ребане В. Н. — Оптика и спектр., Люминесценция, 1963, т. 1, с. 84—94. 418. Нурмухаметов Р. Н., Белайц И. Л., Шигорин Д. Н. — ЖФХ, 1967, т. 41, вып. 8, с. 1928—1933. 419. Нурмухаметов Р. Н., Гришина Г. И. — Оптика и спектр., 1968, т. 24, вып. 2, с. 211—217. 420. Hochstrasser R. M. — Can. J. Chem., 1961, v. 39, № 9, p. 1776—1782.

421. Гладченко Л. Ф., Пикулик Л. Г., Белозаревич Н. Л. — Оптика и спектр., 1964, т. 17, вып. 2, с. 209—212. 422. Боргман В. А., Жмырева И. А., Зелинский В. В. и др. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1960, т. 24, вып. 5, с. 601—606. 423. Бахшиев Н. Г., Питерская И. В. — Оптика и спектр., 1965, т. 19, вып. 5, с. 698—708. 424. Barlow J. H. e. a. — J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1979, Part. 2, № 8, p. 1103—1109; Веселова Т. В., Резникова И. И., Черкасов А. С. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, вып. 3, с. 680—683. 425. Пат. 2669, 1970 (Япония). 426. Красовицкий Б. М., Шершуков В. М. — Химия гетероцикл. соед., 1979, вып. 1, с. 35—37. 427. А. с. 702015, 1979 (СССР). 428. Набойкин Ю. В., Задорожный Б. А., Павлова Е. Н. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1959, т. 23, вып. 1, с. 9—14. 429. Набойкин Ю. В., Задорожный Б. А., Павлова Е. Н. — Оптика и спектр., 1960, т. 8, вып. 5, с. 657—662. 430. Weller A. — Naturwissenschaften, 1955, Bd. 42, № 7, S. 175.

431. Мартынов И. Ю., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г. — Химия высоких энергий, 1977, т. 11, вып. 6, с. 443—447. 432. Klörffer W., Naundorf G. — J. Luminescence, 1974, v. 8, № 6, p. 457—461. 433. Переяслова Д. Г., Бондарен-

ко В. Е., Красовицкий Б. М. — ЖОХ, 1965, т. 35, вып. 7, с. 1243—1246. 434. Белайц И. Л., Нурмухаметов Р. Н., Шигорин Д. Н. и др. — ЖФХ, 1969, т. 43, вып. 7, с. 1673—1678. 435. Георгиева Е. Б., Мостославский М. А., Оксенгендлер И. К. — Там же, 1974, т. 48, вып. 5, с. 1110—1113. 436. Тищенко В. Г., Фетисова М. М. — Теор. и эксп. химия, 1974, т. 10, вып. 4, с. 564—569. 437. Сутягина Р. И., Худякова Л. П., Шереметьев Г. Д. — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 164—170. 438. Moore T. A., Harter M. L., Song P.-S. — J. Mol. Spectrosc., 1971, v. 40, № 1, p. 144—157. 439. Gallivan J. B. — Mol. Photochem., 1970, v. 2, № 3, p. 191—211. 440. Wheelock C. E. — J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 6, p. 1348—1352.

441. Moeckli P. — Dyes a. Pigments, 1980, v. 1, № 1, p. 3—15. 442. Hinohara T. e. a. — J. Chem. Soc. Japan, Chem. a. Ind. Chem., 1981, № 4, p. 477—480; РЖХим, 1981, 20Б1387. 443. Петрович П. И., Борисевич Н. А. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1963, т. 27, вып. 5, с. 703—707. 444. Umoto H., Kitao T., Konishi K. — Корё какаку дзасси, 1970, v. 76, № 6, p. 1146—1151. 445. А. с. 165750, 1964 (СССР). 446. Rao N. V. S., Sundaramurthi V. — Proc. Indian Acad. Sci., 1955, v. 42A, p. 249—251. 447. Buckles R. E., Bellis M. P., Coder W. D. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 10, p. 4972—4974. 448. Заявка 1098125, 1968 (ФРГ); Заявка 2253538, 1972 (ФРГ). 449. Balaiah V., Seshadri T. R., Venkateswarlu V. — Proc. Indian Acad. Sci., 1942, v. 16A, p. 68—82. 450. Шевченко Э. А., Переяслова Д. Г., Соломаха Е. Г. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1973, вып. 2, с. 31—36.

451. Болотин Б. М., Чернова Н. И., Зерюкина Л. С. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, вып. 4, с. 460. 452. Маргеев В. К. — В кн.: Методы люминесцентного анализа. Материалы VIII совещания по люминесценции. Минск, изд-во АН БССР, 1960, с. 75—78. 453. Bennett E. L., Hoerger E. — J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 23, p. 5975—5979. 454. Eisenbrand J. — Arch. Pharm., 1953, Bd. 286, № 9, S. 441—447. 455. Красовицкий Б. М., Лысова И. В., Афанасиади Л. Ш. — Химия гетероцикл. соед., 1978, вып. 2, с. 158—160. 456. Красовицкий Б. М., Стрюков М. Б., Симкин Б. Я. и др. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1980, т. 44, вып. 4, с. 812—816; Красовицкий Б. М., Лысова И. В., Афанасиади Л. Ш. и др. — Химия гетероцикл. соед., 1981, вып. 12, с. 1600—1603. 457. Красовицкий Б. М., Лысова И. В., Афанасиади Л. Ш. и др. — Ж. прикл. спектр., 1980, т. 33, вып. 3, с. 434—438. 458. Заявка 2408486, 1975 (ФРГ); 2415819, 1975 (ФРГ); 2942276, 1981 (ФРГ). 459. Rogers D. A., Margerum J. D., Wyman G. M. — J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 10, p. 2464—2468. 460. Klessinger M., Lüttke W. — Chem. Ber., 1966, Bd. 99, S. 2136—2145.

461. Wyman G. M., Brode W. R. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 4, p. 1487—1493. 462. von Eller H. — Acta Crystallogr., 1952, v. 5, p. 142; С. г., 1954, v. 238, p. 1894—1896. 463. Wyman G. M. — Chem. Commun., 1971, № 21, p. 1332—1334. 464. Wyman G. M., Žarnegar B. M. — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, № 6, p. 831—837. 465. Нурмухаметов Р. Н. и др. — ЖФХ, 1966, т. 40, вып. 9, с. 2206—2211. 466. Шигорин Д. Н., Докунихин Н. С., Грибова Е. А. — Там же, 1955, т. 29, вып. 5, с. 867—876. 467. Bircckner E., Haucke G., Paitzold R. — Z. Chem., 1979, Bd. 19, № 7, S. 258—259. 468. Bircckner E., Haucke G., Paitzold R. — Ibid., 1979, Bd. 19, № 6, S. 219. 469. А. с. 804640, 1981 (СССР). 470. Плакийн В. Л., Вострова В. И. — Ж. орг. хим., 1981, т. 17, вып. 5, с. 1118—1119; А. с. 798095, 1981 (СССР).

471. Красовицкий Б. М., Хотинская Е. Е. — Труды ин-та химии и хим. факультета ХГУ, 1954, т. 11, с. 151—154. 472. Красовицкий Б. М., Хотинская Е. Е. — Там же, 1956, т. 14, с. 145—154. 473. Юшко Э. Г. Канд. дис. М., НИИ органических полупродуктов и красителей, 1973. 474. Заявка 2423547, 1975 (ФРГ). 475. Пат. 4081446, 1978 (США). 476. Kazuo Y. e. a. — J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1959, v. 80, p. 962—965; С. А., 1959, v. 53, 21166a.

477. Викторова Е. Н., Переяслова Д. Г., Юшко Э. Г. — ЖФХ, 1966, т. 40, вып. 8, с. 1783—1788. 478. Пат. 3932413, 1976 (США). 479. А. с. 583128, 1977 (СССР). 480. Пат. 2385106, 1945 (США).

481. Пат. 3147264, 1964 (США). 482. Пат. 2331307, 1975 (ФРГ); Пат. 11815, 1979 (Япония). 483. Красовицкий Б. М., Шевченко Э. А. — Ж. орг. хим., 1965, т. 1, вып. 12, с. 2157—2159. 484. Nishi H., Takano Z. — Korē kaгаку дзасси, 1971, v. 74, № 12, p. 2507—2509. 485. А. с. 319586, 1971 (СССР). 486. А. с. 326209, 1972 (СССР). 487. А. с. 296873, 1967 (СССР). 488. Левченко Н. Ф., Соломонов В. М., Шевченко Э. А. и др. — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 186—189. 489. Красовицкий Б. М., Зубанова Т. П., Винецкая Ю. М. — Химия гетероцикл. соед., 1982, вып. 9, с. 1248—1250. 490. Юшко Э. Г., Переяслова Д. Г., Резниченко В. В. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 47—53.

491. Переяслова Д. Г., Чирва Л. А., Шахнович А. Л. и др. — Ж. прикл. спектр., 1982, т. 35, вып. 3, с. 493—495. 492. Пат. 3277075, 1966 (США). 493. А. с. 222577, 1968 (СССР). 494. А. с. 326208, 1972 (СССР). 495. Пат. 6313, 1970 (Япония). 496. Красовицкий Б. М., Остис Л. Л., Шевченко Э. А. и др. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1975, вып. 4, с. 5—15. 497. Остис Л. Л. Канд. дис. Харьков, ХГУ им. А. М. Горького, 1980. 498. Пат. 2443664, 1976 (ФРГ); Пат. 4055565, 1977 (США). 499. Пат. 2415027, 1975 (ФРГ); Пат. 1425496, 1976 (Англия). 500. Bistrzycki A., Risi J. — Helv. chim. acta, 1925, Bd. 8, S. 810—820.

501. Красовицкий Б. М. — Труды ин-та химии и хим. факультета ХГУ им. А. М. Горького, 1957, т. 18, с. 231—248. 502. Пат. 1111620, 1956 (Франция); Пат. 1170617, 1959 (Франция). 503. Jamadzaki J. — J. Soc. Org. Synth. Chem. Jарап, 1962, v. 20, № 11, p. 1023—1027. 504. Okazaki M. — Ibid., 1955, v. 13, № 5, p. 228—232. 505. Venerji K. D., Sen K. K., Mazumdar A. K. D. — J. Indian Chem. Soc., 1976, v. 53, № 11, p. 1159—1161. 506. А. с. 176299, 1965 (СССР). 507. А. с. 178821, 1966 (СССР); Пат. 448343, 1968 (Швейцария); Пат. 1081677, 1967 (Англия). 508. Помошников Н. А., Медведева Г. А., Левченко Н. Ф. и др. — Микробиология, 1981, вып. 2, с. 176—180. 509. Bistrzycki A., Lecco A. — Helv. chim. acta, 1921, Bd. 4, S. 425—438. 510. Пат. 1164005, 1961 (ФРГ); А. с. 169162, 1965 (СССР).

511. Пат. 655652, 1938 (Германия). 512. Шевченко Э. А. Канд. дис. М., НИИ органических полупродуктов и красителей, 1970. 513. Красовицкий Б. М., Шевченко Э. А., Щербак Л. Д. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, вып. 6, с. 705. 514. Пат. 25824, 1963 (Япония). 515. А. с. 259892, 1970 (СССР). 516. Tocksteinová D., Slosar J., Urbánek J. — Mikrochim. acta, 1979, Bd. 2, № 3—4, S. 193—199. 517. Шевченко Э. А., Красовицкий Б. М. — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 129—136. 518. А. с. 179324, 1966 (СССР). 519. Красовицкий Б. М., Шевченко Э. А. — Химия гетероцикл. соед., 1968, вып. 4, с. 756—758. 520. А. с. 191789, 1967 (СССР).

521. А. с. 398591, 1973 (СССР). 522. А. с. 191786, 1967 (СССР). 523. Красовицкий Б. М. — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 3—14. 524. А. с. 287218, 1970 (СССР). 525. Красовицкий Б. М., Остис Л. Л., Ретунская А. В. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 89—92. 526. Пат. 1159651, 1969 (Англия). 527. Пат. 2052153, 1971 (Франция). 528. Афанасиади Л. Ш., Левченко Н. Ф. — Ж. прикл. спектр., 1969, т. 11, вып. 2, с. 358—359. 529. Пат. 503404, 1930 (Германия). 530. А. с. 282309, 1970 (СССР).

531. А. с. 292953, 1971 (СССР). 532. Кузнецов А. М., Петрова С. А., Красовицкий Б. М. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков,

ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 74—88. 533. Красовицкий Б. М., Шевченко Э. А., Переяслова Д. Г. и др. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1973, т. 37, вып. 4, с. 798—802. 534. Ковалев С. Е., Шершуков В. М., Красовицкий Б. М. и др. — Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хм. наук, 1973, вып. 1, с. 101—103. 535. Ковалев С. Е., Красовицкий Б. М., Попова Н. А. — Химия гетероцикл. соед., 1974, вып. 4, с. 461—463. 536. Ковалев С. Е., Красовицкий Б. М., Шершуков В. М. — Там же, 1973, вып. 3, с. 1331—1333. 537. Ковалев С. Е., Красовицкий Б. М., Попова Н. А. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1973, вып. 2, с. 3—8. 538. Красовицкий Б. М., Ковалев С. Е., Шершуков В. М. — Химия гетероцикл. соед., 1974, вып. 8, с. 1049—1052. 539. Ковалев С. Е. Канд. дис. Харьков, Политехнич. ин-т им. В. И. Ленина, 1973. 540. Симкин Б. Я., Минкин В. И., Красовицкий Б. М. и др. — Изв. Северокавказского научного центра высшей школы, 1973, вып. 2, с. 14—17.

541. Красовицкий Б. М., Шершуков В. М. — Химия гетероцикл. соед., 1977, вып. 5, с. 611—613. 542. Красовицкий Б. М., Шершуков В. М. — Там же, 1976, вып. 7, с. 883—885. 543. Шершуков В. М., Юшко Э. Г., Красовицкий Б. М. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, вып. 5, с. 584. 544. Богданова Л. И., Винецкая Ю. М. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1974, вып. 3, с. 31—35. 545. А. с. 493496, 1975 (СССР). 546. Yamasaki Y. — J. Soc. Org. Synth. Chem. Jарап, 1962, v. 20, p. 1016. 547. Ковалев С. Е., Шершуков В. М. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 69—73. 548. Ковалев С. Е., Красовицкий Б. М., Попова Н. А. и др. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1974, вып. 3, с. 23—30. 549. Кузнецов А. М. Канд. дис. Харьков, Политехнич. ин-т им. В. И. Ленина, 1972. 550. Пат. 2851423, 1958 (США); Ryan R. J. — Pigment a. Resin Technol., 1972, v. 1, № 9, p. 21—23, 26; Подгорная Л. М., Переяслова Д. Г. — Ж. прикл. химии, 1969, т. 42, вып. 12, с. 2853—2854.

551. А. с. 192328, 1967 (СССР). 552. Пат. 3116256, 1963 (США). 553. Пат. 980583. 1965 (Англия). 554. Пат. 27197; 1977 (Япония). 555. Заявка 2013193, 1971 (ФРГ); Заявка 2063948, 1972 (ФРГ). 556. Пат. 21117, 1972 (Япония). 557. Пат. 2114613, 1972 (Франция). 558. Пат. 2124384, 1972 (Франция). 559. Пат. 2099823, 1972 и 2114612, 1972 (Франция). 560. Пат. 961575, 1957 (ФРГ).

561. А. с. 266208, 1970 (СССР). 562. Воропай Л. И., Переяслова Д. Г., Красовицкий Б. М. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1973, вып. 2, с. 79—83. 563. Пат. 730555, 1955 (Англия). 564. Воропай Л. И., Переяслова Д. Г., Красовицкий Б. М. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 124—130. 565. Гуревич М. М. Цвет и его измерение. М., Изд-во АН СССР, 1950, 268 с. 566. Переяслова Д. Г., Винецкая Ю. М., Горелик М. В. и др. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1968, т. 13, вып. 1, с. 472—473. 567. Подгорная Л. М., Левченко Н. Ф., Задорожный Б. А. — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 171—176. 568. Переяслова Д. Г., Звагинцева Д. А., Винецкая Ю. М. и др. — Ж. прикл. спектр., 1974, т. 20, вып. 3, с. 417—420. 569. Левшин В. Л., Гриневич Ю. И. — Там же, 1968, т. 9, вып. 4, с. 630—636. 570. Красовицкий Б. М., Переяслова Д. Г., Винецкая Ю. М. и др. — Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, вып. 6, с. 6—8.

571. А. с. 216155, 1968 (СССР). 572. А. с. 187193, 1966 (СССР); А. с. 226758. 1968 (СССР); Красовицкий Б. М., Переяслова Д. Г., Винецкая Ю. М. и др. — Ж. прикл. химии, 1969, т. 42, вып. 4, с. 956—958. 573. Hall J. F. — Paint Ind. Mag., 1960, v. 75, p. 29—32. 574. А. с. 191717, 1967 (СССР). 575. Переяслова Д. Г., Сальвицкая Л. Н. — Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, вып. 2, с. 471—473. 576. Пат. 605804, 1978 (Румыния). 577. Smith T. — Pigment a. Resin Technol., 1981, v. 10, № 11, p. 13—15. 578. Переяслова Д. Г., Кузнецов А. М., Тацкий Г. В. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков,

ВНИИ монокристаллов, 1973, вып. 2, с. 71—74. 579. *Переяслова Д. Г., Ковалев С. Е., Звягинцева Т. А.* — Там же, 1972, с. 131—136. 580. А. с. 306160, 1971 (СССР).

581. *Остис Л. Л., Воропай Л. И., Звягинцева Д. А. и др.* — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 140—145. 582. *Иончев В. Д.* Канд. дис. М., Полиграфический ин-т, 1971. 583. *Красовицкий Б. М.* — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 3—16. 584. Пат. 3057806, 1962 (США). 585. *Красовицкий Б. М., Переяслова Д. Г., Юшко Э. Г. и др.* — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ХГУ им. А. М. Горького, 1967, вып. 1, с. 92—94. 586. *Слезко Г. Ф.* Канд. дис. Харьков, Политехнич. ин-т им. В. И. Ленина, 1971. 587. А. с. 248204, 1969 (СССР). 588. *Переяслова Д. Г., Малкес Л. Я., Винецкая Ю. М. и др.* — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968, вып. 4, с. 177—182. 589. *Переяслова Д. Г., Винецкая Ю. М., Малкес Л. Я. и др.* — Ж. прикл. химии, 1970, вып. 4, с. 912—914. 590. *Williams A. E.* — Ind. Finish (USA), 1953, v. 6, p. 324—328.

591. Пат. 2017765, 1979 (ФРГ). 592. Пат. 2897, 1962 (Япония). 593. *Красовицкий Б. М., Шершуков В. М., Переяслова Д. Г. и др.* — Химия гетероцикл. соед., 1982, вып. 8, с. 1037—1041. 594. Пат. 91867, 1977 (Польша); Пат. 2017765, 1979 (ФРГ). 595. *Barker M.* — Polym. Paint Colour. J., 1979, v. 169, № 4008, p. 913—914, 916—917. 596. А. с. 143492, 1961 (СССР). 597. А. с. 314782, 1971 (СССР). 598. *Такано Р.* — Кагаку, 1970, v. 25, № 4, p. 352—359. 599. *Карманова Л. С.* Канд. дис. Харьков, Политехнич. ин-т им. В. И. Ленина, 1965. 600. *Voedish R. W.* — Amer. Paint J., 1961, v. 45, p. 72—87.

601. А. с. 166429, 1964 (СССР). 602. Пат. 2441823, 1979 (ФРГ). 603. Заявка 133240, 1978 (Япония). 604. Пат. 2940937, 1960 (США). 605. А. с. 763418, 1980 (СССР). 606. *Осьминин Е. А., Мельников Б. Н., Красовицкий Б. М. и др.* — Текстильная пром., 1969, вып. 7, с. 62—64. 607. Пат. 1111620, 1956 (Франция). 608. *Красовицкий Б. М., Кравченко Э. Ф.* — Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, вып. 7, с. 1604—1608. 609. *Красовицкий Б. М., Шевченко Э. А., Переяслова Д. Г. и др.* — J. Luminescence, 1973, v. 8, p. 44—50. 610. Пат. 2408012, 1975 (ФРГ).

611. Пат. 9106, 1972 (Япония); Пат. 1495296, 1977 (Англия). 612. Пат. 2994697, 1961 (США). 613. Заявка 2423547, 1975 (ФРГ). 614. А. с. 449083, 1974 (СССР). 615. Пат. 3096333, 1963 (США). 616. Пат. 1434743, 1976 (Англия). 617. Пат. 1435955, 1976 (Англия). 618. Пат. 2803362, 1979 (ФРГ); Заявка 3001858, 1981 (ФРГ). 619. Пат. 2146027, 1973 (ФРГ); Пат. 1569842, 1971 (ФРГ). 620. Пат. 2710285, 1977 (ФРГ).

621. Пат. 29110, 1980 (Япония). 622. Пат. 43181, 1973 (Япония); Пат. 7488, 1976 (Япония). 623. Пат. 1429340, 1976 (Англия). 624. Пат. 559765, 1975 (Швейцария). 625. Пат. 238120, 1962 (Австралия); РЖХ, 1964, 9Н170. 626. Пат. 1393263, 1975 (Англия). 627. А. с. 346313, 1972 (СССР). 628. Пат. 47172, 1972 (Япония); Пат. 79984, 1976 (Япония). 629. Пат. 1354515, 1974 (Англия). 630. Пат. 2419766, 1975 (ФРГ).

631. Пат. 884630, 1961 (Англия). 632. Пат. 1497000, 1978 (Англия). 633. Пат. 4031096, 1979 (США). 634. Пат. 1439125, 1976 (Англия). 635. *Казанков М. В.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, вып. 1, с. 64—71. 636. Пат. 37496, 1972 (Япония). 637. Пат. 107974, 1980 (Польша). 638. А. с. 231794, 1968 (СССР). 639. *Сальвицкая Л. Н., Остис Л. Л., Шевченко Э. А.* — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1975, вып. 4, с. 21—22. 640. А. с. 649735, 1979 (СССР).

641. *Сальвицкая Л. Н.* Канд. дис., М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982. 642. *Красовицкий Б. М., Болотин Б. М., Переяслова Д. Г.* — ЖВХО им.

Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, вып. 1, с. 52—60; *Матвеев В. К.* — Природа, 1961, вып. 7, с. 13—18. 643. *Нурмухаметов Р. Н., Бондарева Л. В., Шигорин Д. Н. и др.* — Высокомол. соед., 1964, т. 6, вып. 8, с. 1411—1414. 644. А. с. 5066603, 1976 (СССР). 645. *Токарева Л. Г., Михайлов Н. В., Потемкина З. И. и др.* — Высокомол. соед., 1960, т. 2, вып. 11, с. 1728—1737. 646. *Красовицкий Б. М., Княгинина И. П., Барер В. Е. и др.* — Пласт. массы, 1975, вып. 4, с. 56—57. 647. *Гундер О. А., Власов В. Г., Коваль В. Н. и др.* — Там же, 1968, вып. 6, с. 3—5. 648. *Емельянов А. Р.* Оптически отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности. М., Легкая индустрия, 1971. 272 с. 649. *Раскина И. Х.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, вып. 3, с. 257—262. 650. *Бочаров В. Г., Каримова А. З., Макаров В. В.* — Ж. прикл. спектр., 1971, т. 15, вып. 4, с. 636—641.

651. *Быкова О., Никонова Е.* — В кн.: Междунар. симпозиум по хим. волокнам, Калинин, 1974, секция 5. Преприаты. М., 1974, с. 149—154. 652. Пат. 25051, 1979 (Япония); Пат. 2301531, 1981 (ФРГ). 653. Пат. 3558611, 1973 (США). 654. Заявка 1250830, 1968 (ФРГ); Пат. 943649, 1963 (Англия). 655. Пат. 24898, 1969 (Япония). 656. *Dünninger M.* — Ciba Rundschau, 1960, Bd. 13, № 152, S. 13—17. 657. *Yabe A., Hayashi M.* — J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 1957, v. 60, № 6, p. 740—745. 658. Пат. 79298, 1975 (Польша). 659. Пат. 3134, 1964 (Япония). 660. Пат. 1008248, 1957 (ФРГ); Пат. 1480699, 1967 (Франция).

661. Пат. 3674493, 1972 (США). 662. Пат. 3914, 1970 (Япония). 663. Пат. 18749, 1970 (Япония); Пат. 206431, 1967 (СССР). 664. Пат. 3565893, 1971 (США); Пат. 618058, 1981 (Швейцария). 665. Пат. 2095314, 1972 (Франция). 666. Пат. 2038408, 1972 (ФРГ). 667. Пат. 1108219, 1961 (ФРГ). 668. Пат. 2039993, 1972 (ФРГ); Пат. 2721730, 1977 (ФРГ). 669. Пат. 2190827, 1974 (Франция); 670. Пат. 32306, 1973; 32307, 1973; 32308, 1973; 32567, 1973 (Япония).

671. Пат. 849694, 1952 (ФРГ). 672. Пат. 841752, 1952; 1090167, 1961 (ФРГ). 673. Пат. 1039064, 1959 (ФРГ). 674. Пат. 26489, 1963 (Япония). 675. Пат. 1147232, 1963 (ФРГ). 676. Заявка 1278983, 1969 (ФРГ); Пат. 1488712, 1967 (Франция). 677. Пат. 147667, 1981 (ГДР). 678. Заявки 2159469, 1972; 2807008, 1978 (ФРГ). 679. Пат. 512556, 1971 (Швейцария). 680. Пат. 18750, 1970 (Япония).

681. Пат. 616544, 1980 (Швейцария). 682. Пат. 3609160, 1971 (США). 683. Пат. 14424, 1970 (Япония). 684. Пат. 527315, 1972 (Швейцария). 685. Пат. 32305, 1973 (Япония). 686. Пат. 41116, 1973 (Япония). 687. Пат. 32309, 1973 (Япония). 688. Пат. 30495, 1973 (Япония). 689. Пат. 2945033, 1958 (США); Пат. 1245306, 1968 (ФРГ). 690. Пат. 2131788, 1973 (ФРГ); Пат. 975, 1974; 30685, 1974 (Япония).

691. Пат. 1049149, 1966 (Англия); Пат. 1548322, 1979 (Англия); Пат. 4006158, 1977 (США). 692. Пат. 2040189, 1972; 1670873, 1978 (ФРГ). 693. Пат. 1464164, 1977 (Англия). 694. *Joseph K. U., Somayajulu N.* — Indian Chem. Soc., 1979, v. 56, № 5, p. 505—507. 695. Пат. 14247, 1975 (Япония). 696. Пат. 3271412, 1962 (США). 697. Пат. 23024, 1969 (Япония). 698. Пат. 30069, 1970 (Япония). 699. Пат. 1087375, 1966 (Англия). 700. Пат. 29903, 1981 (Япония).

701. Пат. 993055, 1965 (Англия). 702. Пат. 883826, 1962 (Англия). 703. Пат. 966411, 1957 (ФРГ). 704. Пат. 2395999, 1979 (Франция); Пат. 2441158, 1975 (ФРГ). 705. Пат. 906960, 1963 (Англия). 706. Пат. 587828, 1977 (Швейцария). 707. Пат. 610946, 1962 (Бельгия). 708. Пат. 1555651, 1979 (Англия). 709. Пат. 3852275, 1974 (США). 710. Пат. 1522304, 1978 (Англия).

711. Пат. 3796706, 1974 (США). 712. Пат. 2377386, 1978 (Франция). 713. Пат. 1023445, 1958 (ФРГ). 714. *Согома Х., Йоги С.* — Bull. Sci. and Eng. Div. Univ. Rynkups. Math. and Nat. Sci., 1972, № 15, p. 59—65. 715. *Попо-*

ва Н. Х., Дянова Н. Д., Нацева Р. И. — Химия и индустрия (НРБ), 1975, т. 47, вып. 3, с. 101—103. 716. Дянова Н. Д., Попова Н. Х., Нацева Р. И. — Там же, 1975, т. 47, вып. 5, с. 206—208. 717. Красовицкий Б. М., Мальцева Н. И. Органические люминофоры на основе нафталевой кислоты. Харьков, 1973, ВНИИ монокристаллов. 61 с. 718. Пат. 3247, 1969 (Япония). 719. Пат. 15469, 1965 (Япония). 720. Пат. 2052153, 1971 (Франция).

721. Пат. 1469220, 1969 (ФРГ). 722. Пат. 3672, 1970; 3669, 1970 (Япония). 723. Пат. 3668, 1970 (Япония). 724. Вяземский В. О., Ломоносов И. И., Писаревский А. Н. и др. Сцинтилляционный метод в радиометрии. М., Госатомиздат, 1961. 430 с. 725. Birks J. B. The Theory and Practice of Scintillation Counting. Oxford etc., Pergamon Press, 1967. 662 p. 726. Sangster R. C., Irvine J. W. — J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 4, p. 670—715. 727. Heckmann P. H., Hansen H., Flammersfeld A. — Z. Phys., 1961, Bd. 162, S. 84—92. 728. Koski W. S., Thomas C. O. — J. Chem. Phys., 1951, v. 19, № 10, p. 1286—1290. 729. Hayes F. N., Ott D. G., Kerr V. N. — Nucleonics, 1956, v. 14, № 1, p. 42—45. 730. Hofstadter R., Liebson S. H., Elliot J. O. — Phys. Rev., 1950, v. 78, № 1, p. 81.

731. Sayres A., Wu C. S. — Rev. Sci. Instrum., 1957, v. 28, № 10, p. 758—764. 732. Birks J. B., King T. A., Munro J. H. — Proc. Phys. Soc., 1962, v. 80, № 2, p. 355—361. 733. Набойкин Ю. В., Доброхотова В. К., Угланова В. В. и др. — Приборы и техника эксперимента, 1962, вып. 1, с. 57—59. 734. Шрам Э., Ломбер Р. Органические сцинтилляционные детекторы. Пер. с англ. (Под ред. С. А. Балдина и Ю. П. Сельдякова. М., Атомиздат, 1967. 183 с. 735. Velazquez C., Castrillon J. — Int. J. Appl. Radiat. a. Isotop., 1975, v. 26, № 5, p. 237—242. 736. Heller A. — Israel Atomic Energy Commission (Repts), 1961, № 699, 11 p. 737. Григорьева В. И., Подужайло В. Ф., Красовицкий Б. М. — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1969, вып. 5, ч. 1, с. 99—104. 738. Heller A., Katz D. — J. Chem. Phys., 1961, v. 35, № 6, p. 1987—1989. 739. Coche A., Henck R., Laustriat G. — C. r. Acad. Sci., 1958, v. 247, № 23, p. 2123—2126. 740. Cowan C. L., Reines F., Harrison F. B. — Phys. Rev., 1953, v. 90, № 3, p. 493—494.

741. Wiley R. H., Jarboe C. H., Hayes F. H. — J. Org. Chem., 1958, v. 23, № 5, p. 732—738. 742. Буржакоская Е. Г., Цукерман С. В., Лаврушин В. Ф. — Ж. прикл. спектр., 1967, т. 5, вып. 5, с. 738—742; А. с. 161827, 1964 (СССР). 743. Vasvari G. — Magy. tud. akad. közp. kém. kutató int. közl., 1965, v. 8, № 1, p. 123—131. 744. Heller A. — IRE Trans. Nucl. Sci., 1962, v. 9, № 3, p. 52—53. 745. Красовицкий Б. М., Афанасиади Л. Ш., Подужайло В. Ф. и др. — В кн.: Монокристаллы и сцинтилляционные материалы. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1978, вып. 2, с. 113—118. 746. Пат. 2015021, 1979 (Англия). 747. Taber R. L. e. a. — J. Chem. a. Eng. Data, 1973, v. 18, № 4, p. 436—438. 748. Buck W. L., Swank R. K. — Rev. Sci. Instrum., 1958, v. 29, № 3, p. 252. 749. Грудская Л. Е., Подужайло В. Ф., Цирлин Ю. А. — Приборы и техника эксперимента, 1968, вып. 5, с. 73—75. 750. А. с. 223973, 1968 (СССР).

751. Красовицкий Б. М., Назаренко А. И. — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1969, вып. 5, ч. 1, с. 111—114. 752. Грудская Л. Е., Подужайло В. Ф., Цирлин Ю. А. — Приборы и техника эксперимента, 1968, вып. 1, с. 219—220. 753. А. с. 172331, 1965 (СССР). 754. А. с. 286093, 1970 (СССР). 755. Ямаоки К. — Генсирёку, Бисирёку когё, Nucl. Eng., 1978, v. 24, № 10, p. 65—71; РЖХим, 1979, 8Н185. 756. Воеводский А. В., Дадыкин В. Л., Ряжская О. Г. — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1969, вып. 5, ч. 1, с. 143—146. 757. Butler F. E. — Anal. Chem., 1961, v. 33, p. 409—414. 758. Francis G. E., Hawkins J. — Int. J. Appl. Radiat. a. Isotop., 1967, v. 18, № 4, p. 223—230. 759. Пат. 1918283, 1976 (ФРГ); Пат. 1428367, 1976 (Англия). 760. Флейшман Д. Г., Шахиджанян Л. Г. — Атомн. энергия, 1959, т. 6, вып. 6, с. 669.

761. Funt B. L. — Nucleonics, 1956, v. 14, № 8, p. 83—84. 762. Germai G. — Radiochem. Radioanal. Lett., 1970, v. 3, № 4, p. 281—285. 763. Везубова С. А., Подужайло В. Ф. — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 181—187. 764. Ross H. H., Jerick R. E. — Nucl. Sci. a. Eng., 1964, v. 20, № 1, p. 23—27. 765. Столярова Е. Л., Крамер-Агеев Е. А., Федоров Г. А. — В кн.: Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. Харьков, ХГУ, 1963, вып. 2, с. 167—169. 766. Боровой А. А., Бутурлин В. И., Протопопов Х. В. Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова, М., 1976. 32 с. (рогап rint); РЖФ, 1978, 1В436. 767. Грудская Л. Е., Дроздецкая Л. Г., Везубова С. А. и др. — Деп. в ВИНТИ, рег. № 3135—79. 768. Протопопов Х. В. — Приборы и техника эксперимента, 1966, вып. 1, с. 92—94. 769. Подужайло В. Ф., Подгорная Л. М. — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1967, вып. 1, с. 82—84. 770. De Waard H., Martini J. E. P. — Physika, 1952, v. 18, № 8—9, p. 647—650; Pichat L., Pesteil P., Clément J. — J. Chem. Phys., 1953, v. 50, № 1, p. 26—41; Koski W. S. — Phys. Rev., 1951, v. 82, № 2, p. 230—232.

771. Нагорная Л. Л., Килимов А. П., Малкес Л. Я. и др. — Приборы и техника эксперимента, 1969, вып. 1, с. 34—36. 772. Андреев Е. А., Барони Е. Е., Ковырзина К. А. и др. — Там же, 1956, вып. 1, с. 32—34. 773. А. с. 168884, 1965 (СССР); А. с. 170650, 1965 (СССР). 774. Buck W. L., Swank R. K. — Nucleonics, 1953, v. 11, p. 48—52. 775. Безуглый В. Д., Грачев Н. М. — В кн.: Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. Харьков, ХГУ, 1963, вып. 2, с. 33—39. 776. Sandler S. R., Loshak S., Broderick E. — Nucleonics, 1960, v. 18, № 9, p. 102—103. 777. Безуглый В. Д., Грачев Н. М., Дыханова Е. С. — Приборы и техника эксперимента, 1963, вып. 1, с. 163. 778. Грачев Н. М., Безуглый В. Д., Гундер О. А. и др. — В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1967, вып. 2, с. 80—85. 779. Безуглый В. Д., Чернобай А. В., Дмитриевская Л. И. и др. — В кн.: Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. Харьков, ХГУ, 1963, вып. 3, с. 72—79. 780. Чернобай А. В., Гундер О. А., Мильнер Р. С. и др. — Приборы и техника эксперимента, 1967, вып. 6, с. 58—62.

781. Володайкина К. Г., Черкасов А. С. — Ж. орг. хим., 1965, т. 1, вып. 5, с. 927—931. 782. А. с. 172040, 1965 (СССР). 783. Адрова Н. А., Котон М. М., Москвина Е. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, вып. 10, с. 1804—1807. 784. Довгошаев М. И., Безуглый В. Д., Красовицкий Б. М. — Ж. прикл. спектр., 1964, т. 1, вып. 3, с. 260—263. 785. Drefahl G., Winnerfeld K. — J. prakt. Chem., 1965, Bd. 28, № 5—6, с. 236—251. 786. Дыханова А. С., Мильнер Р. С., Красовицкий Б. М. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1965, т. 10, вып. 4, с. 464—465. 787. А. с. 566817, 1977 (СССР). 788. Гундер О. А., Малиновская С. А., Дайч А. Р. и др. — Приборы и техника эксперимента, 1969, вып. 3, с. 66—69. 789. Степанов Б. И., Рубинов А. Н. — Усп. физ. наук, 1968, т. 95, вып. 1, с. 45—74. 790. Басс М., Дейч Т., Вебер М. — Там же, 1971, т. 105, вып. 3, с. 521—573.

791. Шефер Ф. П. — В кн.: Лазеры на красителях. М., Мир, 1976, с. 5—105. 792. Алексеева В. И., Шалаев В. К., Лукьянец Е. А. — Хим. пром., 1981, вып. 10, с. 595—600. 793. Денисов Л. К., Козлов Н. А., Ужинов Б. М. Органические соединения — активные среды лазеров. М., ЦНИИ «Электроника», 1980. 142 с. 794. Копылова Т. Н. Канд. дис., Томск, Томский ГУ, 1981; Грузинский В. В., Данилова В. И., Копылова Т. Н. и др. — Квантовая электроника, 1980, т. 7, вып. 6, с. 1180—1185. 795. Хэни Т. — В кн.: Лазеры на красителях. М., Мир, 1976, с. 228—306. 796. Abakimov G. A. e. a. — Spectr. Lett., 1975, v. 8, № 9, p. 651—667. 797. Черненко А. А. — Квантовая электроника, 1978, т. 5, вып. 2, с. 424. 798. Набойкин Ю. В., Огурцова Л. А., Подгорный А. П. и др. — Ж. прикл. спектр., 1970, т. 13, вып. 6, с. 1065—1071. 799. Набойкин Ю. В., Огурцова Л. А., Подгорный А. П. и др. — Оптика и спектр., 1970, т. 28, вып. 5, с. 974—985. 800. Борисевич Н. А., Грузинский В. В., Куцына Л. М. и др. — Ж. прикл. спектр., 1970, т. 12, вып. 6, с. 1111—1115.

801. Lee L. A., Robb R. A. — J. Quant. Electronics, 1980, v. QE-16, № 7, p. 777—784. 802. Боркова В. А., Грузинский В. В., Данилова В. И. и др. Минск, ин-т физики АН БССР, 1978. 15 с. (препринт). 803. Абакумов Г. А., Местечкин М. М., Коловский В. Б. и др. — В кн.: Тезисы 2-й Всес. конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение», Душанбе, 27—30 сент. 1977. Минск, 1977, с. 97—99. 804. Борисевич Н. А., Грузинский В. В., Куцына Л. М. и др. — Ж. прикл. спектр., 1970, т. 12, вып. 2, с. 328—330. 805. Коцубанов В. Д., Малкес Л. Я., Набойкин Ю. В. и др. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1968, т. 32, вып. 9, с. 1466—1470. 806. Коцубанов В. Д., Малкес Л. Я., Набойкин Ю. В. и др. — Ж. прикл. спектр., 1969, т. 10, вып. 1, с. 152—154. 807. Ferguson J., Mau A. W. H. — Chem. Phys. Lett., 1972, v. 14, № 2, p. 245—248; Heldt J. R., Szczeranski J. — Opt. Commun., 1981, v. 39, № 5, p. 325—327. 808. Грузинский В. В., Полтарак Н. М., Петрович П. И. — Ж. прикл. спектр., 1973, т. 19, вып. 2, с. 352—357. 809. Григорьева В. И., Красовицкий Б. М., Набойкин Ю. В. и др. — В кн.: Спонтаннолюминесценция и органические люминофоры, Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 169—175. 810. Мостовников В. А., Рубинов А. Н., Ануфрик С. С. и др. — Ж. прикл. спектр., 1977, т. 27, вып. 1, с. 59—65.

811. Пат. 1497143, 1978 (Англия). 812. Snavely V. V. — Proc. IEEE, 1969, v. 57, p. 1374—1390. 813. Борисевич Н. А., Болотыко Л. М., Грузинский В. В. и др. — Ж. прикл. спектр., 1971, т. 14, вып. 1, с. 148—150. 814. Борисевич Н. А., Грузинский В. В., Полтарак Н. М. и др. — Там же, 1970, т. 12, вып. 5, с. 926—929. 815. Маслов В. В., Науменко А. Г., Пилипенко В. П. — В кн.: Тезисы 2-й Всес. конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение», Душанбе, 27—30 сент. 1977. Минск, 1977, с. 57—79. 816. Wolfbeis O. S., Rapp W., Lippert E. — Monatsh. Chem., 1978, Bd. 109, № 4, S. 899—903; Takakusa M. e. a. — Jap. J. Appl. Phys., 1978, v. 17, № 8, p. 1461—1462. 817. Дзюбенко М. И., Маслов В. В., Науменко А. Г. и др. — Оптика и спектр., 1978, т. 45, вып. 4, с. 814—816. 818. Калоша И. И., Толкачев В. А. — Ж. прикл. спектр., 1971, т. 14, вып. 3, с. 537—539. 819. Пикулик Л. Г., Гладченко Л. Ф., Дасько А. Д. — В кн.: Квантовая электроника и лазерная спектроскопия. Минск, 1971, с. 120—146. 820. Грузинский В. В., Станова Т. Г. — Ж. прикл. спектр., 1978, т. 29, вып. 4, с. 614—620.

821. Грузинский В. В., Давыдов С. В. — Там же, 1979, т. 30, вып. 1, с. 156—158. 822. Bertman J. V., Rokni M., Goldschmidt C. R. — Chem. Phys. Lett., 1973, v. 22, № 3, p. 458—460; Рева М. Г., Акимов А. И., Денисов Л. К. — Ж. прикл. спектр., 1981, т. 35, вып. 6, с. 975—978. 823. Акимов А. И., Рыжиков Б. Д., Левшин Л. В. и др. — Там же, 1982, т. 36, вып. 2, с. 225—230. 824. Рубинов А. Н., Мостовников В. А. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1968, т. 32, вып. 9, с. 1456—1459. Степанов Б. И., Рубинов А. Н., Мостовников В. А. — Acta phys. et chem. Szeged, 1974, v. 20, № 3, p. 207—213. 825. Викторова Е. Н. Канд. дис. Л., ГОИ им. С. И. Вавилова, 1967. 826. Пат. 3731222, 1973 (США). 827. Никифоров В. В., Нижегородов Н. И., Красовицкий Б. М. и др. — В кн.: Численные методы решения задач мат. физики и теории систем. М., УДН им. П. Лумумбы, 1978, с. 137—138. 828. Алексеева В. И., Волков В. М., Кокин В. Н. и др. — В кн.: Тезисы 2-й Всес. конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение», Душанбе, 27—30 сент. 1977. Минск, 1977, с. 52—53. 829. Волков В. М., Алексеева В. И., Афанасиади Л. Ш. и др. — Ж. прикл. спектр., 1979, т. 31, вып. 4, с. 635—638. 830. Деркачева Л. Д., Крымова А. И. — ДАН СССР, 1968, т. 178, вып. 3, с. 581—582.

831. Заявка 24319166, 1975 (ФРГ); Пат. 2372528, 1978 (Франция). 832. Черкасов А. С. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1960, т. 24, вып. 4, с. 591—595; Бахшиев Н. Г. — Там же, с. 587—590. 833. Пат. 2700292, 1978 (ФРГ). 834. Пат. 2938132, 1981 (ФРГ). 835. Пат. 4200753, 1980 (США). 836. Пат. 4100509, 1978 (США). 837. Drexhage K. H., Erikson G. R., Hawks G. H. — Opt. Commun., 1975, v. 15, № 3, p. 399—403, 838. Knof J., Theiss F. J., Weber J. — Z. Naturforsch., 1978, Bd. 33A, № 1, S. 98—103. 839. Степанов Б. И. — Ж. прикл. спектр., 1971, т. 15, вып. 2, с. 359—370. 840. Sorokin P. P., Landgard J. R. — IBM, J. Res. a. Develop., 1966, v. 10, № 2, p. 162—163.

841. Peterson O. G., Snavely V. V. — Bull. Am. Phys. Soc., 1968, v. 13, p. 397. 842. Козма Л., Рац Б., Кочкемети И. — Acta phys. et chem. Szeged., 1973, v. 19, № 4, p. 453—459. 843. Копылова Т. Н., Данилова В. И., Дятчеренко К. М. и др. — Изв. вузов, физика, 1980, т. 23, вып. 10, с. 109—112. 844. Pavlopoulos T. G. — Opt. Commun., 1981, v. 38, № 4, p. 299—302; Пат. 2655177, 1978 (ФРГ). 845. Ahmed S. A., Gergely J. S., Infante D. — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, № 4, p. 1584—1585. 846. Pavlopoulos T. G. — Opt. Commun., 1978, v. 24, № 2, p. 170—174. 847. Jain R. K., Dienes A. — Spectr. Lett., 1974, v. 7, № 10, p. 491—501. 848. Schäfer F. P. e. a. — Chem. Phys., 1978, v. 56, № 3, p. 455—457; Liphardt B., Lüttke W. — Ann. Chem., 1981, № 6, S. 1118—1138. 849. Sojfer B. H., McFarland B. V. — Appl. Phys. Lett., 1967, v. 10, p. 266—267. 850. Karl N. — Phys. Stat. Sol., 1972, v. 13A, № 2, p. 651.

851. Борисевич Н. А., Калоша И. И., Толкачев В. А. — Ж. прикл. спектр., 1973, т. 19, вып. 6, с. 1108—1109. 852. Steyer B., Schäfer F. P. — Appl. Phys., 1975, v. 7, № 2, p. 113—122. 853. Борисевич Н. А., Гореленко А. Я., Поводайло В. А. и др. — Ж. прикл. спектр., 1976, т. 25, вып. 2, с. 332—336. 854. Толкачев В. А., Тулач В. Я., Алексеева В. И. и др. — Там же, 1980, т. 33, вып. 4, с. 565—566. 855. Борисевич Н. А., Гореленко А. Я., Калоша И. И. и др. — Там же, 1978, т. 28, вып. 5, с. 906—908. 856. Smith P. W., Liao P. F., Shank C. V. — IEEE J. Quant. Electron., 1975, v. 11, № 2, p. 84—89. 857. Пикулик Л. Г., Яковенко В. Л., Дасько А. Д. — Ж. прикл. спектр., 1975, т. 23, вып. 3, с. 1493—1494. 858. Kimel S., Spelser Sh. — Chem. Rev., 1977, v. 77, № 4, p. 437—472. 859. Степанов Б. И. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, вып. 2, с. 260—267. 860. Филимонова Е. А. — Дефектоскопия, 1970, вып. 5, с. 133—141.

861. Боровиков А. С., Анорова Е. Д. — Труды ГОСНИИ ГВФ, 1958, вып. 22, с. 80—91. 862. А. с. 398863, 1973 (СССР). 863. А. с. 439737, 1974 (СССР). 864. Поляк Э. В. — В кн.: Дефектоскопия металлов. М., Оборонгиз, 1959, с. 139—154. 865. А. с. 362038, 1973 (СССР). 866. А. с. 159673, 1964 (СССР). 867. Пат. 1574892, 1980 (Англия). 868. Казан Я. И., Ахтырский В. И. — Зав. лаб., 1954, т. 20, вып. 3, с. 315—317. 869. Боровиков А. С. — В кн.: Справочник машиностроителя. 3 изд. М., Машиностроение, 1964, т. 6, с. 105—111. 870. Карякин А. В., Лаврентьев В. С. — Зав. лаб., 1951, т. 17, вып. 5, с. 559—561.

871. Москвин В. М., Курбатова И. И. — В кн.: Исследования в области защиты бетона и других строительных материалов от коррозии. М., Госстройиздат, 1958, с. 52—61. 872. Карякин А. В., Боровиков А. С. Люминесцентная и цветная дефектоскопия. М., Машиностроение, 1972. 240 с. 873. Пат. 3108187, 1963 (США). 874. А. с. 330183, 1972 (СССР). 875. А. с. 196423, 1967 (СССР). 876. А. с. 362860, 1973 (СССР). 877. А. с. 137294, 1961 (СССР). 878. Карякин А. В., Боровиков А. С., Дьяков Л. А. — Зав. лаб., 1965, т. 31, вып. 3, с. 325—327. 879. А. с. 329191, 1972 (СССР). 880. А. с. 121962, 1959 (СССР).

881. А. с. 240314, 1969 (СССР). 882. Боровиков А. С., Анорова Е. Д. Люминесцентная и цветная дефектоскопия (Технологическое руководство). М., ОНТИ ГОСНИИГА, 1965. 79 с. 883. Забелин А. И., Соловьев Ю. А., Соколов И. Н. — Атомн. энергия, 1968, т. 24, вып. 4, с. 388—389. 884. Пат. 16897, 1981 (Япония). 885. Пат. 1570911, 1980 (Англия). 886. А. с. 472271, 1975 (СССР). 887. А. с. 400839, 1973 (СССР). 888. А. с. 527621, 1976 (СССР). 889. А. с. 578574, 1977 (СССР). 890. Берман М. Л. — В кн.: Методы люминесцентного анализа (Материалы VIII совещания по люминесценции). Минск, изд-во АН БССР, 1960, с. 94—97.

891. А. с. 621994, 1978 (СССР). 892. Кифер И. И., Зацепин Н. Н. — Дефектоскопия, 1969, вып. 5, с. 76—84. 893. А. с. 395762, 1973 (СССР). 894. Пат. 46508, 1977 (Япония). 895. Поляк Э. В. — Зав. лаб., 1954, т. 20, вып. 8, с. 937—939. 896. А. с. 327225, 1972 (СССР). 897. Васильев Р. Ф. — Усп. химии, 1970, т. 39, вып. 6, с. 1130—1158. 898. Hirsch S., Spelser Sh. — J. Photochem., 1979, v. 10, № 2, p. 159—162. 899. Gundermann K. D. Chemilumineszenz organischer

Verbindungen. Berlin etc., Springer Verlag, 1968. 174 S. 900. *Bause D. E., Paterson H. H.* — Anal. Chem., 1979, v. 51, № 13, p. 2288—2289.

901. *Колтыпин Ю. В.* Канд. дис. М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1978.
902. *Зинчук В. К., Скоробогатый Я. П.* — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 3, с. 635—639. 903. *Калиниченко И. Е., Баровский В. А.* — Укр. хим. ж., 1979, т. 45, вып. 1, с. 58—62. 904. *Дубовенко Л. И., Пилипенко Л. А., Цыдровская О. С.* — Там же, 1981, т. 47, вып. 7, с. 755—760. 905. *Русин Б. А., Рошин А. Л., Лексин А. Н. и др.* — ДАН СССР, 1978, т. 241, вып. 2, с. 412—415. 906. *Емохонов В. Н., Рошин А. Л., Русин Б. А.* — Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1978, деп. в ВИНИТИ, № 1759—78. 907. *Терлецакая А. В., Луковская Н. М., Анатченко Н. Л.* — Укр. хим. ж., 1979, т. 45, вып. 12, с. 1227—1233. 908. *Баренбойм Г. М., Доманский А. Н., Туроверов К. К.* Люминесценция биополимеров и клеток. М. — Л., Наука, 1966. 233 с. 909. *Беляков В. А., Васильев Р. Ф., Федорова Г. Ф.* — Изв. АН СССР, сер. физ., 1973, т. 37, вып. 4, с. 747—752. 910. *Иванов С. К., Хинкова М. К.* — Докл. Болг. АН, 1977, т. 30, № 8, с. 1145—1148.

911. *Rauhut M. M., Bollyky L. J., Roberts B. G.* — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 25, p. 6515—6522. 912. *Sallet D.* Thèse doct. ing., Univ. Rennes, France, 1976. 110 p. 913. Пат. 3888786, 1975 (США); Пат. 3909440, 1975 (США). 914. Пат. 3994820, 1976 (США). 915. *Adam V., Cueto O., Jang F.* — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 8, p. 2587—2589. 916. *Adam V., Cueto O.* — Ibid., 1979, v. 101, № 22, p. 6511—6515. 917. *Koo J., Schuster G. V.* — Ibid., 1977, v. 99, № 18, p. 6107—6109. 918. *Толстиков Г. А., Минскер С. А., Булаков П. Г. и др.* — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1979, вып. 11, с. 2653—2659. 919. *Kamija J., Sugimoto T.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, № 9, p. 2442—2446. 920. *Sawaki J., Ogata J.* — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 16, p. 5412—5416.

921. *Adam V., Cancio E. M., Rodriguez O.* — Photochem. a. Photobiol., 1978, v. 27, № 5, p. 617—624. 922. *Федорова О. С., Бердников В. М.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, вып. 6, с. 1226—1230. 923. *Lee K., Singer A., Legg K. D.* — J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 16, p. 2685—2688. 924. *Бых А. И., Васильев Р. Ф., Рожницкий Н. Н.* Электрохемилюминесценция растворов органических соединений. Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. М., ВИНИТИ, 1979, т. 2. 135 с. 925. А. с. 531839, 1976 (СССР). 926. А. с. 691478, 1979 (СССР). 927. *Pragst F.* — J. pract. Chem., 1973, Bd. 315, № 3, S. 549—564; *Pragst F., Siefke B.* — Ibid., 1974, Bd. 316, № 2, S. 267—285. 928. *Cruiser S., Bard A.* — J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, № 2, p. 267—275. 929. *Ziebig R., Pragst F.* — Z. phys. Chem. (DDR), 1979, Bd. 260, № 4, S. 748—762. 930. Пат. 2426367, 1977 (ФРГ).

931. Люминесцентный анализ/Под ред. М. А. Константиновой-Шлезингер. М., Физматгиз, 1961. 399 с. 932. *Щербов Д. П.* Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. М., Недра, 1965. 260 с. 933. *Guilbault G. G.* Practical Fluorescence. Theory, Methods and Techniques. New York, M. Dekker, 1973. XII+664 p. 934. *Щербов Д. П.* — Зав. лаб., 1968, т. 34, вып. 6, с. 641—659. 935. *Щербов Д. П., Плотникова Р. Н.* — Там же, 1975, т. 41, вып. 2, с. 129—159. 936. *Блом И. А., Калупина Ф. П., Ценская Т. И.* — ЖАХ, 1974, т. 29, вып. 8, с. 1572—1576. 937. *Щербов Д. П., Иванкова А. И.* — В кн.: Исследование цветных флуоресцентных реакций для определения благородных металлов. Алма-Ата, ОНТИ КазИМС, 1969, с. 85—90. 938. *Лисицына Д. Н.* Канд. дис. Алма-Ата, КазИМС, 1974. 939. *Крейнгольд С. У.* Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. М., Химия, 1983. 190 с. 940. *Карнаухов В. Н.* Люминесцентный спектральный анализ клетки. М., Наука, 1978. 207 с.

941. *Юденфренд С.* Флуоресцентный анализ в биологии в медицине. М., Мир, 1965. 484 с. 942. *Nairn R. C.* Fluorescent protein tracing. London — N. Y., 1976. 468 p. 943. *Фрайштаг Д. М.* Реактивы и препараты для микроскопии. М., Химия, 1980. 480 с. 944. *Барский И. Я., Поляков Н. И., Якубнас В. А.* Кон-

тактная микроскопия. М., Медицина, 1976. 159 с. 945. Люминесцирующие анти-тела/Под ред. М. Н. Мейселя. М., Медицина, 1972. 142 с. 946. *Зеленин А. В.* Люминесцентная цитохимия нуклеиновых кислот. М., Наука, 1967. 136 с. 947. *Casperson T. e. a.* — Exp. Cell Res., 1968, v. 49, № 1, p. 219—222. 948. *Дарлингтон С. Д., Ла Кур Л. Ф.* Хромосомы. Методы работы. М., Атомиздат, 1980. 181 с. 949. *Мейсель М. Н.* — В кн.: Успехи микробиологии. М., Наука, 1971, т. 7, с. 3—32. 950. *Иванов В. Б.* Активные красители в биологии. М., Наука, 1982. 213 с.

951. *Burns V. W. F.* — Exp. Cell Res., 1972, v. 75, № 1, p. 200—209. 952. *Алексеева В. М., Каминир Л. Б.* — Цитология, 1965, т. 7, вып. 6, с. 776—779. 953. *Udenfriend S.* Fluorescence Assay in Biology and Medicine. N. Y. — L., Academic Press, 1969. 500 p. 954. *Зеленин А. В.* Взаимодействие аминопроизводных акридина с клеткой. М., Наука, 1971. 136 с. 955. *Владимиров Ю. А., Добрецов Г. Е.* Флуоресцентные зонды в исследовании биологических мембран. М., Наука, 1980. 320 с. 956. *Gupta R. K., Salzberg B. M., Grinvald A.* — J. Membrane Biology, 1981, v. 58, № 1, p. 123—137. 957. *Каллун А. П., Башарули В. А., Шукина Л. Г. и др.* — Биоорганическая химия, 1979, т. 5, вып. 12, с. 1826—1830. 958. *Молотковский Ю. Г., Бергельсон Л. Д.* — Там же, 1982, т. 8, вып. 9, с. 1256—1262. 959. *Иванов М. В., Кост А. Н.* — Усп. биологической химии, 1980, т. 21, вып. 1, с. 112—129. 960. *Добрецов Г. Е., Дубур Г. Я., Морозова Г. И. и др.* — Биофизика, 1981, т. 26, вып. 2, с. 377—383.

961. Пат. 1181537, 1965 (ФРГ). 962. А. с. 279333, 1970 (СССР). 963. *Абрамович Б. Г.* Термоиндикаторы и их применение. М., Энергия, 1972. 224 с. 964. *Корнеева О. Г., Куцына Л. М., Худенский Ю. К. и др.* — В кн.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 176—180. 965. А. с. 368288, 1973 (СССР). 966. *Sharn C. F.* — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, № 1, p. 240—246. 967. *Генералова В. В., Гурский М. Н., Спектор Л. И. и др.* — В кн.: Дозиметрия интенсивных потоков ионизирующих излучений. Ташкент, ФАН, 1969, с. 25—28. 968. *Генералова В. В., Вайншток Б. А., Левченко Н. Ф.* — Химия высоких энергий, 1969, т. 3, вып. 1, с. 90—91. 969. *Вайншток Б. А.* Канд. дис. Ташкент, Физический ин-т АН УзССР, 1971; Пат. 103798, 1974 (ГДР). 970. *Стародубцев С. В., Генералова В. В., Гурский М. Н. и др.* — В кн.: Дозиметрия интенсивных потоков ионизирующих излучений. Ташкент, ФАН, 1969, с. 57—61.

971. *Халугин Е. И.* Основы фотолюминесцентной картографической репродукции. М., Недра, 1977. 303 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(выделены страницы с методом синтеза, формулой или спектрами указанного соединения)

- 2-Азаантрацен, производные 104, 111
 Азабензаитрон, производные 189
 Азакумарин, производные 226
 Азапурфирины 70
 Азины 24, 35, 55 сл.
 Азотетрины 24, 55 сл., 64, 272
 Акридазиния бромид 111
 Акридин 103, 108, 253, 263
 9-амино- 108, 265, 268
 2-амино-9-(*п*-амиофенил)- 110
 9-(4-амиофенил)- 104
 N-ацетиламино-, фторзамещение 108
 2,7-бис(диметиламино)-, хлоргидрат см. Акридинный оранжевый HO
 3,6-бис(метиламино)-2,7-диметил- 108
 9-(4-гидроксифенил)- 104
 3,6-диамино-2,7-диметокси- 108
 3,6-диамино-, сульфат см. Профлавин
 2,7-диамино-, хлорметилат см. Трипафлавин
 2,9-диамино-6-этокси- см. Риванол
 9-метил- 109
 9-стирил 109
 Акридинный оранжевый HO 110, 227, 250, 253, 257 сл., 264, 268, 282
 Акридон 134
 N-метил- 135, 237, 242
 5-фенил- 224
 4-этокси- 253
 Акрифлавин 227, 265, 268
 Акрихин 110, 258, 259, 261, 264, 268
 Акрихин-иприт 110, 259
 Активные среды лазеров 106, 121, 220 сл.
 Ализариновый красный С 136, 250, 282
 Амидины 133
- 7-Аминоактиномицин 261
 Аминокислоты, определение 260
 1-Амино-8-нафтол-2,4-дисульфоксид-лота 30, 253
 Анилин 18, 56, 57, 62
 N,N-диметил-*m*-нитро- 28
 N-салицилиден-4-диметиламино- 299
 1-Анилинафталин-8-сульфокислота 265
 Антрапиридон 131, 177, 178, 189, 225
 1- и 6-амино- 133, 190
 1-гексиламино- 178
 1-циклогексиламино- 131
 N-метил- см. *N*-Метилантрапиридон
 1,4-Антрахинон 136
 9,10-Антрахинон 136
 амино- и гетерилзамещенные 137
 1-гидрокси-4-амино- 137, 250
 1,4(1,8)-дигидрокси- 136, 250
 1,2,5,8-тетрагидрокси- 137, 250
 Антрахинондиазолы 137
 аминозамещенные 138, 179, 180
 Антрахиноноксадиазол 137
 амнозамещенные 138, 190
 Антрахинонселенодиазолы 137, 138
 Антрахинонтиадиазолы 137
 аминозамещенные 138
 4-диэтиламино- 292
 Антрацен 26, 27, 33, 232, 263, 273, 286
 2- и 9-ацетил- 31
 9-ацетокси- 32
 9-бензойл- 31
 9,10-бис(фенилэтинил)- 54, 239
 9-бром- 32
 9-(*п*-бромфенил)- 32
 1- и 9-винил- 32, 214
 2-винил-9,10-дифенил- 33
 9,10-дианилино- 33
 9,10-диацетокси- 32
 9,10-дибром- 31, 32, 240

- Антрацен
 9,10-ди(*п*-бромфенил)- 32
 2,6-диметил- 104
 9,10-диметил- 32, 223
 9,10-диметил-2-аза- 104, 110
 9,10-диметокси- 32
 9,10-дипропил- 32
 9,10-дифенил- 32, 223, 239, 286
 9,10-дихлор- 31—33
 9-карбоксо- 31, 32
 1- и 9-метил- 32
 3-метил-8-этил-2-аза- 111
 9-метокси- 32
 монокристаллы 210
 9-нитро- 31
 9-пропил- 32
 9-фенил- 32
 9-хлор 32
 2-хлор-9,10-диметил- 32
 9-хлор-10-карбоксо- 32, 34
 9-циан- 31
 2-этил-9,10-диметил- 32
 Антрон 129
 Арилацетилены 53, 54
 Арилоксазолилфталеваая кислота, ангидрид и эфиры 142
 Астрафлоксин 177
 Аурамин 258, 264, 267
 Аценафтен 27
 Ацены 26 сл.
 Барбитуровая кислота
 5-(4-диалкиламинобензилиден)- 115, 288
 Батофлорный сдвиг 17
 Батохромный сдвиг 28
 Белки, изучение структуры 260, 261
 Белофоры 193
 Бенгальская роза 248, 281
 Бензозолы 92—95
N-Бензальанилин 18, 56, 57, 62
 4-диметиламино- 21
 4-трифторметилсульфонил 21
 o-тозиламино- 63
 Бензальацетофенон, производные 126
 Бензальдегид 124, 125
 1,2-Бензантрацен 210
 Бензантрон 129
 аминозамещенные 130, 131, 225
 дигидрокси- 232
- Бензантрон
 2-метокси- 130
 3-метокси- см. Люминол желтый 2з 495 РТ
 Бензидин
 N,N'-добензаль- 18
 3,3'-дибром- 61
 N,N'-днсалицилаль- см. *N,N'*-Дисалицилальбензидин
 3,3',5,5'-тетрабром- 61
 Бензимидазол 92—95
 2-(2-гидроксифенил)- см. Люминол сине-фиолетовый 452 TP
 2-(2-пиридил)- 97, 283
 2-(2-тозиламинофенил)- 97, 124
 2-фенил- 18, 100
 1,4-Бензодиоксан, производные 120
 Бензойная кислота 140
 α-Бензойл-4-диметиламиноциннамонитрил 297
 4*H*-3,1-Бензоксифенон-4
 2-арил- 123, 124
 2-(4-метоксифенил)- 122
 1- и 2-(2-тозиламинофенил)- 124, 271, 288
 2-фенил- 123
 Бензоксазол 92, 93, 222
 2-(2-гидроксифенил)- 97, 282, 299
 2-(стильбензил-4)- 94
 2-(2-тозиламинофенил)- 96, 124
 2-фенил- 94, 213, 223
 5,6-Бензокумарин, производные 179
 3-карбоксо-, эфир 147, 205, 293
 Бензол 26
 1,4-бис(1,5-дифенил-2-пиразолин-3)- см. Люминол желто-зеленый 4з 475 РТ
 1,4-бис(бензоксазолил-2)- см. ВОРОВ
 1,4-бис(5-фенилоксазолил-2)- см. РОРОР
 1,4-дистирил- 18
 1,3- и 1,4-дифенил- 27
 тривинилзамещенные 51, 52, 233
 тристирилзамещенные 51, 52
 1,3,5-трифенил- 51
 Бензоперилен 210
 Бензотиазол 92, 93, 181
 2-(2-гидроксифенил)- 97, 283

Бензотназол
 2-фенил- 94
Бензотиафен 67, 70
2Н-Бензотриназол 97, 98
 2-(2-ацетиламинофенил)- 100
 2-[2(3)-гидроксифенил]-100
 1-метил- 98
 2-[стильбенил-4]- 100
 1(2)-фенил- 98, 100
Бензофенон 125
 2-гидрокси-4-метокси- 181
Бензофуран 67
Бензохинолины 104, 108
 1,4-Бензохинон 136
 3,4-Бенз[а]пирен 29, 265, 268
Берберинсульфат 260
Биоломинесценция 238
 2,2'-Бипиридил 105
Бисазометины 60 сл.
Бисантрен, 4,11-дифенил- 239
Бисбензоксазолы 95
Бис(нафтил)пропан 263
Бис(2-нитрофенил)оксалат 239
Бис(пирозолил)бензолы 91
 4,4'-Бис(2-фенил-5-пиримидинол)- 124
N,N'-Бис(п-хлорфенил)диакридиний
 нитрат 109
Бифенил 27, 29, 51, 61, 69
 п-винил- 29
 4,4'-диазолил- 202
 дигетерил- 202
 4,4'-дистирил- 215
Бифлуорофоры 228
Бланкофоры 193
Бриллиантовый желтый 232
Бриллиантовый зеленый 180, 226
Бутадиен-1,3 44, 45
 1-(4-диметиламинофенил)-4-арил-
 126, 151
 1,4-дифенил- 18, 44, 287
 1,1,4,4-тетрафенил- 45, 219
Бутилродамин С 247, 278
Внолантрон 239
Возбужденное состояние 10
 безызлучательная дезактивация 13
6,15-Гексаценхинон 139
Гели спинтиллиационные 217
7,16-Гептаценхинон 139

Гетероциклы
 с двумя атомами азота 111 сл.
 с двумя разными гетероатомами
 121
 кислородсодержащие 116 сл.
 с одним атомом азота 102 сл.
 шестичленные 101 сл.
 — с внутримолекулярной ВС
 123 сл.
о-Гидроксикарбоновые кислоты 143
 гидразиды 238
2-Гидрокси-1-нафтальанилин 64
4-Гидроксиинперидин 114
3-Гидроксибирентрисульфохлорид 264
6-Гидрокси-9-фенилфлуорон 116
Гидропорфирины 70
Гиперхромный эффект 28, 103
Гипсофлорный сдвиг 19
Дансилхлорид 257—261, 264, 267
Дефектоль золотисто-желтый 140,
 232, 233
Дефектоскопия люминесцентная 9,
 91, 106, 140, 145, 152, 160, 162,
 164, 230 сл.
алмазов 233
газобетона 233
газолуминесцентный метод 234
горных пород 233
емкостей 234
железобетона 233
индикаторные жидкости см. Пене-
 транты
**капиллярно-люминесцентный ме-
 тод** 230, 235
керамнки 233
магнитно-люминесцентный метод
 235
материалов для гуммирования 235
 — огнеупорных 233
 — пористых 233, 235
 — ферромагнитных 235
резервуаров с жидкостями 234
сварных швов 234
сквозных дефектов 233, 234
стеклопластиков 233
электроракуумных приборов 234
электрокерамнки 232
Диалкилбензолы 28

**7-Диалкиламино-3-гетерилбензипира-
 ниллиден-2-малодинитрил** 187
Диарилацетилены 38
Диарилбутадиены 42, 43
Диарилдвинилбензолы 34
2,5-Диарил-1,3,4-оксадиазолы 71, 72,
 74, 76, 210, 213, 214, 218, 222,
 223, 229, 242
 β-арилэтиленовые производные 176
1,3-Диарил-2-пиразолины 82, 84
Диарилполнены 34, 42—45
Диарилполнины 34
2,5-Диарил-1,3,4-тиадиазол 80, 81
1,2-Диарилэтилены 22, 34—42, 273
2,5-Диарилфураны 66
Дибензальзыин 18
Дибензальацетон 126
N,N'-Дибензаль-п-фенилендиамин 18
1,2,5,6-Дибензантрацен 210
Дибензантрон, дигидрокси- 139
7,8,15,16-Дибензотериллен 27
Дибензотиафен 69, 70
Дибензотиафендиоксид 70
 2,7-ди-(2,4-диметоксибензоилами-
 но)-3,6-дисульфокислота 70
Дибензоселенофен 70
Дибензофуран 69, 70
1,4-Дивинилбензол
 9-антрил- 47
 диарилзамещенные 45—47
 ω,ω'-бис(оксазолил-2)- 199
 фенилантрилзамещенные 180
 ω-фенил-ω'-(бензоксазолил-2)- 203
Дивинилнафталин
 ω,ω'-бис(бифенилил-4)- 199
 ω,ω'-бис(триазолил-2)- 199
диарил- 199
дигетерил- 199
 ω,ω'-дипиридил- 199
 ω,ω'-дифенил- 199
**1,2-Дигидроксиантрахинон-3-сульфо-
 кислоты, натриевая соль** см.
 Ализариновый красный С
2,4-Дигидроксиацетофенон см. Рез-
 ацетофенон
Дигидропорфин 70
Диксантилен 134, 298
**4-(4'-Диметиламинобензилиден)-2-
 фенилоксазолон-5** 234

4-Диметиламинохалкон 265, 267
4-Диметиламиноэтилциннамат 144
N,N'-Диметил-9,9'-диакридила нит-
 рат см. Люцигенин
Диметилнафтэтиродин 253
Диоксетандион 239
Дипиразолнилбензолы 87—89
Дипиразолны 88
N,N'-Дисалицилальзыин 18, 19, 65,
 270
N,N'-Дисалицилальбензидин 22
 3,3'-дибром- и 3,3',5,5'-тетрабром-
 61, 62
 2,2'-дихлор- 19
 3,3'-дихлор- 19, 22
1,2-Дистирилбензолы 50, 51
1,3-Дистирилбензол 50, 51
1,4-Дистирилбензол 35—37, 45, 46, 51,
 181, 223, 272, 273, 287
 4'-диметиламино- 180
 2',2''-диметокси- 49
 2,5-диметокси-, замещенные 50
 4',4''-динитро- 180
 2',2'' и 4',4''-дициано- 198, 199
 2-метил- 49, 242
 4'-нитро- 22, 180
 2-хлор- 49
4,4'-Дистирилбифенил 47
Дифениламин
 4-бензилиденамино- 59
 4-бензильденамино-4'-нитро- 59
9,10-Дифенилантрацен 218
Дифенилацетилен 53
4,11-Дифенилбисантрен 239
1,4-Дифенилбутадиен 43—45, 151,
 211, 222
1,6-Дифенилгексатриен-1,3,5, 18, 43,
 44, 46, 265, 267
1,10-Дифенилдекапентаен 46
1,10-Дифенилдекапентаин 53
5,5'-Дифенил-2,2'-диоксазол 215
Дифенилметан
 4-бензилиденамино- 59
 4-бензильденамино-4'-нитро- 59
Дифенилдодекагексаен 43
Дифениленоксид 210
Дифенилоктатетраен 43, 46
Дифенилоксид
 4-бензильденамино- 59

Дифенилоксид
4-бензилденамино-4'-нитро- 59
Дифенилоктатетраин 53
Дифенилполиены 18, 36, 38
Дифенилполиины 53
Дифенилсульфид
4-бензилденамино- 59
4-бензилденамино-4'-нитро- 59
2,5-Дифенил-1,3,4-тиадиазол 19
2,5-Дифенилфуран 14
Дихлормалеинимид 188
Дихлормалеиновый ангидрид 188
2,3-Дицианогидрохинон 253
ДМХ 263
ДНК 261
ДНП 256, 261
Дозиметрия ионизирующего излучения 80, 164, 273 сл.
ДФГТ 263
ДФК 173
ДФП 174
Зонды флуоресцентные 256, 262 сл.
Игелит 231
Изобензофуран
1,3-диарил-4,7-дигидро- 68, 69
1,3,4,7-тетрафенил- 242
Изовнолантрон 139
дихлор- 139, 190
Изохинолин 108
Имидазол
2-(2-гидроксифенил)-1*H*-нафт[2,3-*d*]- 96
2-(4-диметиламиностирил)-5-фенил- 20
2-(4-метоксистирил)-5-фенил- 20
2-(4-стильбензил)-5-(4-диметиламинофенил)- 20
2-(4-стильбензил)-5-(4-метоксифенил)- 20
2,4,5-трифенил- см. Лофин
Иминокумарины 148
Имуноглобулин 261
Инден 67
2-фенил- 67, 68
Индиго 152 сл.
Индигоны 152 сл.

Индикаторы флуоресцентные 86, 110, 141, 251 сл.
адсорбционные 252
кислотно-основные 251, 253
металлофлуорохромные 253
окислительно-восстановительные 251
Индол 67
3-гидроксн- 68
3-гидроксн-2-карбометокси- 68
3-карбоксни- 68
2-фенил- 67, 68, 213
Индолилпиразолины 86
Индолил-3-уксусная кислота 68
Кальцеин см. Флуорексон
Карандаш флуоресцентные 179, 275
Карбазол 69, 70, 210
Карбостирил 145 сл.
N-алкил-3-фенил-7-диалкиламино 150
4-метил-7-амино- 150
4-метил-7-гидрокси 150
3-фенил- 150
3-фенил-7-диалкиламино- 205
Карбонилсодержащие соединений 124 сл.
Карминовая кислота 250
Каротиноиды 43
Катионный оранжевый Ж 177, 184
Катионный розовый 2С 177, 180, 184
Катодолуминесценция 6
Квантовый выход 9
n-Кватерфенил 27, 28, 40, 43, 74, 210, 214, 222, 266
4,4'''-дигексил- 17
2,2''' ,5,5'''-тетраметил- 28, 219
2,2''' ,5,5'''-тетраметил-4,4'''-дибром- 219
n-Квинквифенил 210
Кетоны
ароматические 181
α,β-ненасыщенные см. Халконы
Классификация люминофоров по относительному расположению электронных уровней 11, 12
химическая 23
Клетки, флуорохромирование 258

Композиции
каскадные 14, 188
флуоресцентные 115
жемилюминесцентные 236 сл.
электрофлорные 241 сл.
электрохемиллюминесцентные 33, 91, 236 сл.
Конверсия внутренняя и интеркомбинационная 11, 14
Коричная кислота
4-диметиламино-, этнловый эфир 144
Коричный альдегид
4-диметиламино- 144
Коронен 210, 240
Красители люминесцентные 113, 160—162, 167, 182 сл.
акридиновые 180, 245, 256
аминоантрахиноновые 245
аминоксантоновые 245 сл., 276
антрахиноновые 189, 245, 250 сл.
антроновые 189
бензксантоновые 120, 180
бензтиоксантоновые 180
бесцветные 192
водорастворимые 182, 184
гидроксиантрахиноновые 245, 250 сл.
гидроксиантрахиноновые 245, 246, 248 сл., 280, 281
диарилметановые 180
дисперсные 182, 184
катионные 180, 184
композиции 191
ксантоновые 232, 256
кубовые 139, 190
кумариновые 148
миграционноустойчивые 191
оксазиновые 180
оксоноловые 266
полиметиновые 225, 226
пирониновые 180
стириловые 184
тиоиндигондные 154, 188
триазиновые 180
трифенилметановые 180
фталениновые 180
фталоцианиновые 178
цианиновые 266

Краски дневные флуоресцентные (ДФК) 173 сл.
белые 180
бирюзовые 178
голубые 176, 179
гуашевые 177, 181
желто-зеленые 183—185, 188
желто-оранжевые 184
желтые 175, 177—180, 183, 185 сл.
золотисто-желтые 185
зеленые 175, 176, 178, 180
красно-оранжевые 176, 177, 188
красно-фиолетовые 188, 190
красные 178—180, 183, 186—190
оранжевые 177, 183—187, 189
отражающие 178
печатные 174, 275
— для тканей 181
— полиграфические 181
применение 181
розовые 177, 190
связующие 181
светостойкость 181
синие 175, 176, 179, 180
фиолетовые 175, 176, 179, 180, 189
художественные 174, 177
цветовой тон 175
чистота цвета 175
эмалевые 174, 177, 180, 181
яркость 175
Красящие люминесцентные 182 сл.
пластмасс 9, 13, 33, 87, 110, 119, 124, 131, 133, 138, 141, 146, 148, 152, 154, 158, 164—168, 173
синтетических волокон 182 сл.
текстильных материалов 33, 141, 160, 161
шерсти 191
экструзионное 189
Крезил фиолетовый 228
Крезолы 28
Кристаллофосфоры 6
Ксантон 134
Ксилолы 28
Кумарин 145 сл., 226, 263
3-(4-амнофенил)- 148
3-арил- 203
7-ацетоксн- 224

Кумарин

- 3-(бензазолил-2)- 204
- 3-(бензазолил-2)-7-гидрокси- 186
- 3-(бензазолил-2)-7-диалкилами-
но 148, 149, 187
- 5,6-бензо- 147, 148
- 5,6-бензо-3-карбокси-, эфиры 147,
205
- 3,7-бис(5-фенилоксазолил-2)- 204
- 3-гетерил-7-алкокси- 204
- 7-гидрокси см. Умбеллиферон
- 7-гидрокси-4-метил- см. 4-Метил-
умбеллиферон
- 7-диалкиламино-3-(N-метилпири-
дил)-, метилсульфонат 187
- 7-диалкиламино-3-(хиназолион-
4-ил-2)- 187
- 6,7-дигидрокси- 149
- 3-(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3)-
149
- 3-(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3)-
7-гидрокси- 149
- 3,4-дициан-7-метокси- 146
- 7-диэтиламино- 146
- 7-диэтиламино-4-метил- 214, 223,
227, 228
- 7-диэтиламино-4-метил-3-(4-ме-
токсифенил)- 224
- 3-карбокси-7-метокси- 149
- 3-карбокси-7-нафтотриазолил-,
эфиры 205
- 3-карбозокси-7-метокси- 149
- 3-карбозокси-7-метокси-8-метил-
149
- 4-метил-7-диалкиламино- 147
- 4-метил-7-сульфометиламино- 226
- 7-метокси-3-(1-метилтриазо-
лий-3), метилсульфат 205
- 3-(4-нитрофенил)- 148
- пиразолил-3-фенил- 91
- 3-фенил-7-алкокси- 205
- 3-фенил-7-амино- 147, 148, 203
- 3-фенил-7-ацетокси- 149
- 3-фенил-7-ациламино- 203
- 3-фенил-7-гетерил- 148, 204
- 3-фенил-7-гидрокси- 205
- 3-фенил-7-(3-метилпиразолил-1)-
204
- 3-фенил-7-метокси- 149

Кумарин

- 3-фенил-7-(триазолил-1)- 204
- 3-циан-7-метокси- 146
- Кумарино[3,4-d]оксазол
2-(2-фенилфуран-5)- 204
- Лазеры на люминофорах 54, 73,
220 сл.
применение 229
- Левина правило 8
- Лейкофоры 193
- Лекарственные вещества, определение
260
- Липиды, определение 260
антрацен-меченные 265, 267
перилен-меченные 265, 268
- Лофин 254
- Люминесцентный анализ 252, 255 сл.
- Люминесценция сенсбилизированная
255
- Люминол 141, 142, 237, 252, 254
- Люминор(ы) 6, 25
желто-зеленый 490 РТ 266, 294
желто-зеленый 4з 475 РТ 291
желтый 2з 495 РТ 15, 129—131,
176, 266, 292
желтый 3 535 РТ 294
красно-фиолетовый 440 РТ 15, 179,
205, 206, 213, 242, 243, 290
красно-фиолетовый 635 Р 292
красный 2М 188
красный 600 РТ 188
сине-фиолетовый 452 РТ 97, 288
ярко-оранжевый 575 РТ 295
- Люминофоры 6
в биологии и медицине 255 сл.
время послесвечения 9
как активные среды лазеров
220 сл.
карбонилсодержащие 24
каскадные композиции 14
классификация 11, 12, 23
применение 173 сл., 269 сл.
спектрально-люминесцентные свой-
ства 7 сл.
спектры 7, 285 сл.
структурные особенности 16—22
торговая номенклатура 25
яркость свечения 8
- Люцигенин 237, 252, 254

Люциферины 238

- Малахитовый зеленый Ж 226
- Марки люминесцентные 270
- МВС 13, 112
- Мембраны клеточные 262 сл.
- Металлопорфирины 71
- N-Метилаитрапиридон 178
6-алкиламино- 190
1-амино- 133
6-аралкиламино- 190
1-гексиламино- 131, 178
6-циклоалкиламино- 190
1-циклогексиламино- 178
- Метилеиновый голубой 180, 226
- 1-Метилиафталин 215, 216
- 4-Метилумбеллиферон 149, 223, 252,
253, 261, 265, 268
- N-Метилфталимид 140
4-амино- 224
- Метчики флуоресцентный 30, 97, 105,
110, 117, 152, 164, 256 сл.,
269 сл.
- Миграмицин см. Оливомицин
- Микроскопия люминесцентная 106,
255, 256, 258
- Мочевина
N-(N-алкилнафталимидил-4)-N'-
(4-изоцианатофенил)- 185
N-(3-фенилкумаринил-7)-N'-ал-
кил- 203
- МТСФ-смола 176, 191
- Мультиплетность 10
- Нафтазарин 137
- Нафталининовая кислота
N-2(аминофенил)- 163
- Нафталева кислота 154 сл.
4-амино- 178
4-аминофенилимид 179, 191, 293
4-(5-ариллоксазолил-2)- 178
4-(1,5-дифенил-2-пиразолил-3)- 92,
158, 167
- Нафталевый ангидрид 154 сл., 168
4-амино- 155
4-арилазолил- 170, 172, 173
4-ариллоксазолил- 170
4-ацетил- 158
4-бензазолил- 169, 171—173, 178
4-диметиламино- 155

Нафталевый ангидрид

- 4-карбокси- 168 сл.
- 4-(5-метилоксазолил-2)- 172
- 4-пиразолинил- 272
- 4-фенилоксазолил- 172
- 4-фенилоксазолил- 170, 172, 173
- 4-циннамоил- 158
- Нафталимид, N-замещенный 154 сл.,
184
4-алкиламино- 162, 184, 185, 232
4-алкилмеркапто- 207
4-алкокси- 157, 162, 207
4-амино- 155, 156, 162, 184, 185,
191, 232, 293
— азометиновые производные 159
4-амино-6-сульфо- 160, 179, 232
2-аминофенил- 163
4-ариллоксазолил- 172, 178
4-ацетиламино- 155, 156, 157, 179
4-ациламино- 185
3- и 4-гидрокси- 208
4,5-диалкокси 157, 162
4,5-диметокси- 207
4-(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3)-
295
пери-производные 157
4-пиразолинил- 91, 184
3-сульфо-4-амино- 179, 184
- Нафталин 26, 27, 211
1-ациламино-5-сульфокислота, нат-
риевая соль 30
дигетерилзамещенные 202
1,8-диметил- 30
1-диметиламино-5-сульфохлорид
см. Дансилхлорид
1,4-ди(фенилэтинил)- 54
1,8-карболактон 144
1,4,5,8-тетраметил- 30
1,2,7-три(фенилэтинил)- 54
1-фениламино-8-сульфокислота 29,
30
- Нафталинтрикарбоновая кислота, ан-
гидрид 169
1,1'-Нафталязин, 2,2'-дигидрокси- 65,
176, 233, 289
- Нафтацен 33, 240
5,12-Нафтаценхион 139
1-(Нафтил-2)-3-(аитрил-2)пропан 15
1,8-Нафтоилея-1',2'-бензимидазол

(НБИ) 162 сл., 164, 183, 184, 224, 232, 233, 236, 294
 4- и 5-амино-, азометиновые производные 165
 4- и 5-ацетил- 164
 4- и 5-бензоил- 164, 165, 168
 1,5-диарилпиразолил-3- 183
 4'- и 5'-метокси- 165, 294
 4-пиразолил- 166, 167
 4- и 5-(пиразолил-3)- 272, 274
 1,3,5-триарил-2-пиразолин- 165
 1-фенил-5-(*n*-метоксифенил)-2-(пиразолил-3)- см. Люминор красный 600 РТ
 1- и 2-Нафтойные альдегиды 125
 Нафтойные кислоты 140, 144
 амно- 144
 1-гидрокси-4- 142
 1-гидрокси-8- 144
 2-гидрокси-3- 142, 144, 250, 251, 281
 1(2)-метокси-4- 143
 Нафтоксаин, производные 122
 Нафтоксазион-4, производные 123
 2-Нафтол-6,8-дисульфокислота 30
 Нафтолдисульфокислота, К- и Na-соли 253
 2-Нафтолсульфокислота 252
 Нафтостирил 144
 2,3-Нафтотриазол 283
 2-арил-, сульфопроизводные 99
 2-(стильбенил-4)-, замещенные 100, 198
 2-фенил- 99
 α -Нафтофлавон 252
 1,4-Нафтохинон 136
 4,8-Нафтохинон, 1,5-дигидрокси- см. Нафтазарин
 НБИ 162
 Нейтральный красный 253
 Никотиноилгидразин, производные 105
 Нитроны 57
 Нориол 232, 233
 Нуклеиновые кислоты, изучение структуры и определение 258—261
 1,3,4-Оксадназол 20
 2-(бифенилил-4)-5-(2-нафтил)- 75
 1,3,4-Оксадназол
 4,4''-диамино-*n*-терфенил- 74
 2,5-ди(4-аминофенил)- 74
 2,5-дивинил- ω , ω' -бис(оксазолил-2)- 199
 2-(4-винилфенил)-5-арил- 80
 2,5-ди(1- и 2-нафтил)- 75
 2,5-дифенил- 19, 74, 75
 2,5-ди(о-гидроксифенил)- 77
 2,5-дифенил-2-(4-стильбенил)-5-, замещенные 20
 2-стирил-5-фенил- 78
 2-фенил-5-арил- 74, 75, 79, 214
 1,3-Оксазин, производные 122
 Оксазол
 2-арилфенантро[9,10-*d*]- 97
 2-(4-бифенилил)-5-фенил- см. ВРО
 2-(*n*-винилфенил)-5-фенил- 80
 2,5-диарил- 72
 2,5-ди(4-бифенилил)- 17
 2-(*n*-диметиламинофенил)-5-фенил- 20
 2,5-дифенил- см. РРО
 2,5-дифенил-9-антрил- 223
 2-(4-диформетилсульфонилфенил)-5-фенил- 76, 297
 2-(4-диформетилсульфонилфенил)-5-(4-диметиламинофенил)- 20, 76, 225
 2-метил-5-фенил- 17
 2-(1-нафтил)-5-фенил- 229
 2-(4-пиридил)-5-арил- 73, 226
 2-(4-стильбенил)-5-фенил- 78
 2-стирил-5-фенил- 78
 2-(4-стирилфенил)-5-фенил- 176, 210
 2-фенил-5-(1-нафтил)- 72
 Оксазолантрапиридин 133
 Оксазолон-5 150 сл.
 4-арилиден-2-арил- 151
 4-[4-(5-арилноксазолил-2)бензилден]-2-арил- 152
 4-гетерилиден-2-арил- 151
 4-(4-диметиламинобензилден)-2-фенил- 298
 Оленовая кислота 254
 Оливомцин 258, 261, 264
 Оптические квантовые генераторы 33, 80, 91, 119, 146
 Органиоломнифоры 6

Основной бирюзовый 180
 Отбеливание (Беление) оптическое
 192 сл.
 ацетатного шелка 203
 бумаги 196, 199, 207
 кожи 207
 мыла 206
 найлона 198, 204
 ластмасс 198, 201
 полиакрилонитрила 200, 204—206
 полиамидов 194, 196—199, 205—208
 поливинилхлорида 202, 205
 полипропилена 197
 полиолефинов 197
 полиэтилена 202
 полнэфиров 197—199, 207
 фотобумаги 203
 в фотографии 197
 хлопка 196—200
 целлюлозы 194, 196, 198—200, 203—206
 шерсти 199, 203, 205, 206
 Отбеливание химическое 192
 Отбеливатели оптические 9, 13, 49, 53, 70, 80, 81, 91, 95, 97, 101, 141, 146—150, 157, 162, 192 сл.
 Пенетранты 230—232
 Пентацен, производные 27, 54
 Перенос энергии
 внутримолекулярный 14
 индуктивно-резонансный механизм 15
 межмолекулярный 14
 обменно-резонансный механизм 15
 Переходы синглет-синглетные 10
 Перилен 27, 33, 224, 240, 242, 263, 266
 Периленкарбоновые кислоты 145, 162, 180, 186
 Перилен-3,9-дикарбоновая кислота, дибутиловый эфир см. Дефектоль золотисто-желтый
 Перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая кислота 162
 диангидрид 162
 диимид 162, 180
 N-замещенные 186
 α -Пероксилактоны 240

Пигменты дневные флуоресцентные (ДФП) 13, 65, 119, 138, 157, 173 сл.
 Пиколины 102
 Пиразин 111, 112
 Пиразол, производные 91
 Пиразолилпиразолины 92
 2-Пиразолин
 1-(4-сульфамидофенил)-3-феил-85
 1-арил-3-(4-хлорфенил)-, производные 206
 1,3-диарил- 82
 1,3-дифенил- 82, 83, 205, 206
 1,3-дифенил-5-(9-антрил)- 83
 1,5-дифенил-3-(2,2'-битиенил-5)- 86
 1,3-дифенил-5-(4-бифенилил)- 83
 1,3-дифенил-5-(о-гидроксифенил)- 83
 1,3-дифенил-5-(*n*-диметиламинофенил)- 86
 1,3-дифенил-5-(1,3-диметилпиразолил-5) 92
 1,3-дифенил-5-метил- 83
 1,5-дифенил-3-метил- 83
 1,3-дифенил-5-фенил- 83
 1-метил-3,5-дифенил- 83
 1,5-дифенил-3-стирил- 85, 90, 91, 228, 229, 242, 296
 1,5-дифенил-3-(2-тиенил)- 86
 1,3-дифенил-5-феил- 83
 3-(4-диформетилсульфонилфенил)-1,5-дифенил- 84
 1-(*n*-карбоксофенил)-3-фенил- 85
 1-(*n*-карбоксофенил)-3-(*n*-хлорфенил)- 206
 1-метил-3,5-дифенил- 83
 1-(*n*-метоксифенил)-3,5-дифенил- 84
 1,3,5-триарил- 81, 215, 218
 1,3,5-трифенил- см. Люминор красно-фиолетовый 440 РТ
 3-(N-фенилнафталмидил-4)-5-[4-(3,5-дифенил-2-пиразолил)-фенил]- 159
 1-фенил-3-(2-пиридил)-5-(2-фурил)- 91
 Пиразоло[3,4-*e*] хиноксалин, замещенные 113

Пирантрон 139
Пирен 27, 210, 263, 272
1,6-бис(диметиламино)- 242
1-гидрокси-3,6,8-трисульфокислота
33
сульфохлориды 258
Пиренбутират 263, 265, 268
Пирридазин 111, 112
Пирридил-3-(5-метилпирридил-2)-кетон
115
Пирридилпиразолины 86
Пирридии 102
2- и 4-амино- 105
2-амино-6-галоген-3,5-дициано- 105
2- и 3-гидрокси- 104
3-гидрокси-2-стирил- 105
2,6-диамино-3,5-дициано- 105
оксазолил-2-бензоксазолил-2-, за-
мещенные 203
2- и 4-фенил- 103
Пирридиний
N-арил-2,4,6-три[*n*-метоксифе-
нил]-, перхлораты 106
N-арил-2,4,6-трифенил-, перхлора-
ты 106
4-(*n*-гидроксифенил)-1-тетраде-
цил- (ОСП-14) 265, 268
4-(*n*-диметиламиностирил)-1-до-
децил- (ДСП-12) 265, 268
4-(*n*-диметиламиностирил)-1-ме-
тил- (ДСМ) 265, 268
Пиррилий перхлораты 225
4-арил- 120
2,6-диметил-4-арил- 120
4-стирил- 121
Пиримидантрон, производные 134
Пиримидин 111, 112
2-амино- 111
2,5-диметил-4-амино- 111
Пиронин Ж 119, 120, 225, 245, 247,
254, 276
Пирроля 66
2,5-дифенил- 67, 213
Пицен 210
Поглощение света 11
Полиены, диарилзамещенные 34
Полиины, диарилзамещенные 34
Полифенилены 23 сл., 213, 214, 218
дигексил- 17

Полифенилены
дистирил- 226
метил- 215
О-О-Полоса 7
Порфин 70
тетрабензо- 71
тетра (перфторфенил)- 71
Порфирины 70, 71
Правило зеркальной симметрии 8
Примулии 258, 260, 264
Профлавин 210, 258, 264, 268
Процессы фотофизические, основные
характеристики 11
Проционовый желтый 4 RS 264
Прямой бирюзовый светопрочный К
178
Пурин 113, 114
Радиолюминесценция 6, 208
Растворители
активных сред лазеров 222, 226.
сцинтилляционные 215, 216
ЭХЛ-композиций 242
Реагенты флуоресцентные 97, 113,
119, 136, 141, 149, 243 сл.
Реакции
флуоресцентные 244
хемилюминесцентные 236 сл., 254.
Резацетофеон 250, 284
Рентгенолюминесценция 6
Рибофлавин 254
Риванол 110, 252, 257, 258, 264, 269.
Родамины 117, 191, 245—247, 257
дихлортриазиновые производные-
258
изотиоцианатпроизводные 258
сульфохлориды 258
N-фенил-N'-бензил- 118
N-фенил-N'-(β-феилизопропил)-
118
N-фенил-N'-(β-фенилэтил)- 118
Родамин В, сульфохлорид 264, 269
Родамин 4Ж 247, 277
Родамин 6Ж 118, 119, 176—178,
224—229, 247, 252, 276, 292
Родамин 3ЖО 247, 277
Родамин С 118, 119, 176, 178, 224—
228, 232, 234, 247, 252, 272,
277, 291
арилоксазолилзамещенные 180

Рубицен 33, 188, 189, 191
Рубрен 33, 239, 240, 242
Салицилальазин 65
Салицилаль-*n*-аминобензойная кисло-
та 65
Салицилальанилин 58, 59, 61, 63, 64
Салицилаль-*n*-нитроанилин 65
Салицилальсемикарбазид 284
Салициловая кислота 143, 250, 251
5-амино- 251, 283
Салициловый альдегид 234, 250, 283
Сафрании Т 113, 245, 250, 282
Световыход 210
Светосоставы 6
Светостабилизаторы 97, 101
n-Сексифенил 28, 210
Сеисбилизация 14
Синглетное состояние 10
Синий катионный 179
Сместители спектра 79, 214
Смолы
алкидные 180
меланинотолуолсульфамидформ-
альдегидная (МТСФ-смола)
176, 191
полиакриловые 180
триметилолпропанфталевая
(ТМПФ-смола) 176
Соединения с экзоциклической
С≡N-группой 55—66
Спектры поглощения и люминесцен-
ции 7, 285 сл.
Стеароилтриптофан (СТ) 265, 268
Стильбен 34, 35, 53, 68, 210, 212
4-алкокси- 47
4-амино- 47, 48
4-(3-арил-5-фенил-2-пиразоли-
нил-1)-4'-(5-фенилоксазо-
лил-2)- 90
4,4-бис(5-арил-1,3,4-оксадиазо-
лил)- 198
4,4'-бис(4,6-дифенил-1,3,5-три-
азинил)- 197
4-галоген- 35, 47
4-гидрокси- 35
4,4'-диамино- 48
4,4-ди(5-арил-1,3,4-триазазо-
лил-2)- 81

Стильбен
4,4-дигетерил- 197, 198
4-диметиламино- 48
4-диметиламино-4-нитро- 48, 225
4,4'-диметокси- 47, 48
4,4'-диоксадиазолил- 198
4,4-дитриазинил- 197
изотиоцианат 258, 264, 267
4-карбоксо- 35, 47
4-метил- 35
4-метокси- 35, 48
4-метокси-4-(4-циано-5-метил-
бензтриазолил-2)- 198
4-(нафто[1,2-*g*]триазолил-2)- 198
4-(нафто[1,2-*g*]триазолил-2)-4'-
(бензоксазолил-2)- 197
4-нитро- 22, 47
4-фенил-4'-стирил- 46
цис-транс-фотонизомеризация 42
4-этокси- 35
Стильбен-2,2'-дисульфокислота
4-ароиламино-4'-(1,3,5-триазинил-
2)-амино- 196
4,4'-бис(триазиниламино)-, заме-
щенные 194—196
4,4'-бис(триазолил)амино- 196
4,4'-бис[3-(фурил-2)-2-пиразоли-
нил]- 206
4,4'-диамино- 49
4,4'-ди(4-метокси-6-фениламино-
1,3,5-триазинил-2)амино- 195
4,4'-(3,4-дифенилпиразолил-1)- 91
2-Стрилантрахиноино[2,3-*d*]окса-
зол 190
Стирилпиридины 105.
Стирол
ω-арил-4-(3-арил-5-фенил-2-пира-
золинил-1)- 89
ω-(бензимидазолил-2)- 199
ω-(бензоксазолил-2)- 199, 203
ω-(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3)-
3-(5-фенилоксазолил-2)- 89
ω-(нафто[1,2-*d*]оксазолил-2)-4-
(бензоксазолил-2)- 201
ω-(2-фенилфурил-5)-4-(5-фенил-
оксазолил-2)- 79
Стокса закон 7
Стоксов сдвиг 8, 22
Сульфородамыны 226

- Сцинтилляторы 15, 28, 33, 53, 72, 73, 79—81, 86, 105, 208 сл.
жидкие 209, 212 сл., 216, 217
кристаллические 210 сл.
пластмассовые 209, 218 сл.
пленочные 219
применение 208—210, 212, 220
селективные 209
твердые 273
- Сцинтилляционная 208
- Счетчик сцинтилляционный 208
- Терефталевая кислота 140
2,5-диамино-, эфиры 29, 140
2,5-дигидрокси-, эфиры 29, 30, 140
- Терефталендигенил (2-арилсасолил-5-ил-4)- 152
- Терефталендигенилсннанкусусный эфир 145
- Термондикаторы люминесцентные 33, 91, 271 сл.
- n-Терфенил 27, 28, 40, 74, 202, 210, 214, 219, 222, 263, 266, 273, 285
4,4'-бис(2-гидрокси-1-нафтал-амино)- 61
4,4'-дигексил- 17
4-циано- 213
- Тетрабензотетразапорфин см. Фталоцианин
- Тетраметилпродамин, дихлортриазинные производные 258
- Тетрацен 26, 27, 210
9,10,11,12-тетрафенил- см. Рубрен
- Тетрацклин 263
- 1,3,4-Тиадиазол
2,5-диарил- 81
2,5-дифенил- 19
- Тиондиго 152 сл., 188
алый К 188
6,6'-диэтил- 153
красный 188
ярко-розовый Ж 188
- Тиоксантон 134
- Тионин 226
- Тиофен 66
3-ацетил-2,5-дифенил- 66, 67
2,5-бис(бензасолил-2)- 201, 202
ω,ω'-бис(оксасолил-2)-2,5-дивинил- 199
2,5-дифенил- 67
- Тиофен
2-фенилбензо- 67, 68
ТМПФ-смола 176
N-(2-Тозиламинобензаль)бензил-амин 58
2-(2-Тозиламинофенил)-4H-нафто-[2,3-d]-1,3-оксазинон-4 123
Толан 53, 202, 210
1,3,5-Триазин
2-амино-4-оксэтиламино-6-(3-фенилкумаринил-7)амино- 204
1,3,5-Триарилпиразолины 81, 82, 84, 86
2,4,6-Триарилпиридин 105
Триарилтривинилбензолы 34
Триблуминесценция 6
Трикарбонанн 226
Трипафлавин 110, 252, 257
Триpletное состояние 10
Триптамин 68
5-гидроксил- 68
Триптофан 68
5-метил- 68
Тритон X-100 227
Трифенилен 27
Тушенне флуоресценции 16
концентрационное 118, 119
Тушитель люминесценции 16, 21
- Углеводороды полициклические 189
- Умбеллиферон 148, 223, 224
Уранин 116, 226, 291
- Феназин 113
2,7-диметил-3,6-диамино-10-фенил- см. Сафранин Т
метокси- 113
хлор- 113
- Фенантрен 27, 42
диаза- 113
- Фенантридин 104, 108, 109
1,10-Фенантролин 249
Фенилацетилен 53
2-Фенилбензолы 94—96
2-Фенилбензотиофендиоксид 68
Фенил-(4-бифенилил)кетон 125
Фенилфенантрены 42
Феноксазин 121
Феноксазинон-3, 121, 122
7-гидрокси- 225
- Фенотиазин 121, 122
Фильтр-лаки 181
Фиолетовый катионный 180
Флаванол 284
Флоксии 248, 281
Флуорексон 248, 253, 281
Флуорен 27, 69, 70, 273
2,7-бис(салицилальмино)- 60
монокристаллы 229
Флуоренон 135
2-амино-, азометиновые производные 135, 136
2-бензилиденамино- 135
2,7-бис(бензаллиденамино)- 135
2,7-диамино-, азометиновые производные 135
2-(1-нафтилиденамино)- 135
Флуорескамин 257, 260, 264, 269
Флуоресцеин 116, 232, 234, 245, 248, 249, 252, 257, 261, 263, 265, 269, 280
5-амино- 248, 280
двунагриявая соль см. Уранин
диацетат 262, 265
дибром- 118, 248, 280
дибутират 265
дихлортриазиниламино- (ДХТАФ) 258, 264, 269
изотиоцианат (ФИТЦ) 117, 258, 260, 264, 269
изотиоцианат 117, 258
тетрабром- см. Эозин
тетрабромдихлор- см. Флоксин
тетраиод- см. Эритрозин
тетраиодтетрафлор- см. Бенгальская роза
тетрартутьацетат- 248, 281
Флуоресцеин-комплексон см. Флуорексон
Флуоресцентный анализ 243 сл.
флуоресценция 9, 11, 13
сенсбилизация 14
тушение 16, 118, 119
Флуориметрия 244 сл.
количественная 276 сл.
Флуорол 134, 242
Флуорон
6-гидрокси-9-фенил- 116
Флуорофоры 17
- Флуоробромы для определения веществ 256 сл., 259, 260
Фосфин 3R 110, 252, 265, 269
Фосфоресценция 9—11, 14
Фотолюминесцентный анализ см. Флуоресцентный анализ
Фотолюминесценция 6
Фотолуминофоры 6
Фриделя-Крафтса реакция 38
Фталевая кислота
3-амино-, гидразид см. Люмнгол ангидрид 140
4-(5-арилсасолил-2)- 142
3-гидрокси-, гидразид 237
4-диметиламино-, гидразид 237, 238
Фталидид 140, 141
N-алкил-3(4)-амино- 141
3- и 4-амино- 141, 224
N-арил-3(4)-амино- 141
3,6-диамино- 229
3,6-дигидрокси- 141, 232, 233, 253
3,6-ди(диметиламино)- 229
Фталидидо[5,6-d]оксазол, N-арил-2-стирил-, замещенные 141
Фталоцианин 70, 71, 191
Фуран 66
2,5-бис(азолил)- 67
2,5-бис(бензасолил-2)- 201, 202
днксилил- 66
диголил- 66
2,5-дифенил- 66, 67, 213
2-фенилбензо- 67, 68
ди(n-феноксифенил)- 66
2-(3,4-дихлорфенил)-5-(1,3-диметилбензимидазолий)хлорид 202
тетрафенил- 242
- Халконы 125 сл.
Хемлюминесценция (ХЛ) 6, 236, 254
- Хиназолин
2-бензолсульфониламинофенил-4-хлор- 114
2-фенил-4-морфолинил-6-метокси- 114
2-фенил-4-пиперидил-6-метокси- 114
2-фенил-4-хлор- 114
4(3H)-Хиназолон 114, 115

Хиназолин
 2-(2-ациламинофенил)- 124
 2-(2-гидроксифенил)- 124
 Хинин 253
 Хиноксалин, производные 112, 113
 Хинолилпирозолин 86
 Хинолины 103, 106, 108
 аминозамещенные 107
 8-бензолсульфоиламино- 123
 6-(4-бифенилил)- 106, 107
 8-гидроксиметил- 107, 232, 271
 2- и 8-гидроксиметил- 106, 107
 7-диалкиламино- 108
 2-(индолил-3)- 108
 8-метансульфониламино- 123
 8-толуолсульфониламино- 123
 5-фенил- 106
 Хиноны 136 сл.
 ХЛ см. Хемиллюминесценция
 Хлортетрациклин 266, 268
 В-Холестатриен 265, 267
 Холестерин-паринорат 265, 267
 Хорнера реакция 37, 38
 Хризен 27
 Хромосомы, флуорохромирование 259
 Цианурхлорид 194
 Циклогекса(в)хинолин, 6-замещенные 106
 Циклопента(в)хинолин, 6-замещенные 106
 Циннамонитрил
 α-бензоил-4-диметиламино- 128
 α-фенил-4-амино- 50
 Циркодифенил 27
 Чернила флуоресцентные 120
 Эксиплексы 154
 Электрофлоры 241
 Электрохемилюминесценция 6, 241, 243
 Эозин 248, 253, 263, 280
 Эритрозин 248, 253, 281
 Этноаденозин 266
 Этидийбромид 258, 260, 264, 269
 Этилен
 1-(9-антрил)-2-(4-бифенилил)- 39
 1-(9-антрил)-2-[1(2)-нафтил]- 39
 1-(9-антрил)-2-фенил- 39, 41
 1-арил-2-(бензазолил-2)- 93
 бисбензазолил 199, 200, 201
 бисгетерил- 199, 200
 1,2-бис(1,3-диметилбензимидазо-
 лий)-, метилсульфат 200
 1,2-бис(1,3-метилбензимидазо-
 лил-2)-, сульфопроизводные 201
 1,2-ди(9-антрил)- 39
 1,2-диарил- 34, 210, 218, 223
 1,2-ди(4-бифенилил)- 35, 42, 218
 1-(4-диметиламинофенил)-2-бен-
 зоил- 126
 1-(4-диметиламинофенил)-2-(4-
 метоксибензоил)- 127
 1,2-ди(1-нафтил)- 22, 39, 40, 211
 1,2-ди(2-нафтил)- 22, 35, 39, 211
 1,2-дифенил- 39
 1-карбоксифенил-2-(нафто[1,2-d]-
 оксазолил-2)- 95
 1-метил-2-алкилбензимидазолил,
 метилсульфат 96
 моногетерилзамещенные 199, 200
 1-[1(2)-нафтил]-2-(4-бифенилил)-
 39
 1-(1-нафтил)-2-(2-нафтил)- 39
 1-(оксазолил-2)-2-(бензоксазо-
 лил-2), замещенные 203
 1-фенил-2-(4-бифенилил)- 39, 40,
 211, 297
 1-фенил-2-(2-нафтил)- 39
 1-хлорфенил-2-(нафто[1,2-d]окса-
 золил-2)- 95
 Этилродамин С 247, 278
 Эффективность сцинтилляционная 209
 ЭХЛ см. Электрохемилюминесценция
 ЭХЛ-элементы 241
 ВВО 214
 ВОРОВ 229
 ВРО 17, 79, 213, 229, 296
 2,5-диарил- 218
 Hoechst 33258 258, 261, 265
 РВД 74, 79, 213—215, 218, 289
 РОРОР 79, 80, 214, 218, 223, 226,
 229, 290
 диметил- см. ТОРОТ
 РРО 17, 72—76, 79, 90, 213—215,
 219, 289
 ТОРОТ 215, 228, 229

Борис Маркович Красовицкий
 Борис Маркович Болотин

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ

Редактор Г. И. Белан
 Художник Н. М. Биксентеев
 Художественный редактор К. К. Федоров
 Технический редактор О. В. Тюрина
 Корректор В. М. Беляева

ИБ № 1589

Сдано в наб. 22.11.83. Подп. в печ. 27.01.84. Т 01191. Формат бумаги 60×90^{1/8}. Бумага тип. № 3. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 21,0. Усл. кр.-отг. 21,0. Уч.-изд. л. 24,30. Тираж 2900 экз. Заказ № 1692. Цена 1 р. 50 к. Изд. № 2549.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромьнка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113106, Нагатинская ул., д. 1.