УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.37

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РАСТВОРАХ

Р. Ф. Васильев

І. ВВЕДЕНИЕ

Хемилюминесценция является одним из наименее изученных видов люминесценции. «Энергетически несомненно,— писал С. И. Вавилов в 1932 г.,— что возбуждение молекул или атомов, сопровождающееся хемилюминесценцией, получается за счет освобождающейся химической энергии, однако ни в одном случае достоверно не известен самый механизм возбуждения при хемилюминесценции» ⁵⁶.

Пзменилось ли положение с тех пор, нак были написаны эти слова? За последние 20—30 лет благодаря работам В. Н. Кондратьева, А. Н. Теренина, М. Поляни и др. были достигнуты большие успехи в изучении хемплюминесценции в газовых реакциях *). В жидкофазных реакциях механизм свечения был исследован гораздо хуже. Однако в последнее время интерес к явлению сильно возрос благодаря тому, что слабос свечение было обнаружено в разнообразных биологических и химических системах.

Цель настоящей работы — дать обзор современного состояния исследований механизма хемилюминесцепции и обсудить перспективы развития этой области химической физики. Обзор посвящей жикофазным системам, но в нем кратко затронуты и другие виды хемилюминесценции.

§ 1. Общие закономерности явления

Хемилюминесценция представляет собой сверхравновесное излучение, яркость которого превышает яркость температурного излучения. Отступления от равновесия вызываются химической реакцией.

Процесс хемилюминесценции можно разделить на две стадии:

1) Стадия возбуждения — образование в химической реакции богатой энергией частицы (продукта реакции Р) в том состоянии (Р*), из которого возможен излучательный переход:

$$A+B+\xrightarrow{peakqun}$$
 P* $+K+M+...$ исходные возбужденный другие реагенты продукты продукты

2) Стадия люминесценции:

$$P^* \xrightarrow{\text{люминесценция}} P + h v_P.$$

Экспериментально определяемые величины — интенсивность свечения и скорость реакции — связаны соотпошением

$$I = \eta_{\mathbf{p}} \eta_{\mathbf{p}}^{\mathsf{BO36}} w; \tag{1}$$

здесь скорость реакции w — число молекул продукта, образующихся в единицу времени в единице объема; квантовый выход возбуждения $\eta_{\rm P}^{\rm Boaf}$ — отношение числа возбуж-

^{*)} Исследования люминесценции газовых реакций, в частности пламен, составляют обширную область химической физики с четко сформулированными основными принципами, богатым экспериментальным материалом и практически важными приложениями ³², ⁴⁹, ⁵⁰, ¹¹⁵. Рассмотрение газофазной хемилюминесценции выходит за рамки обзора, но мы будем обращаться к примерам из этой области, чтобы уяснить ряд принципиальных особенностей хемилюминесценции.

денных молекул продукта к общему числу образующихся молекул; квантовый выход люминесценции η_P — отношение числа молекул P^* , отдавших энергию в виде излучения, к общему числу возбужденных молекул; интенсивность хемилюминесценции I — число фотонов, излучаемых из единицы объема реагирующей смеси за единицу времени.

Общий выход хемилюминесценции $\eta_{xx} = \eta_p \eta_p^{8036}$ для разных реакций различается на многие порядки: от нескольких процентов (для небольшого числа реакций) до $10^{-8} - 10^{-10}$ и даже 10^{-15} .

Низкие выходы хемилюминесценции неудивительны, и их можно понять, если

рассмотреть в общем виде особенности явления.

Хемилюминесценция — неравновесный процесс. В зоне химической реакции интенсивно идет дезактивация богатых избыточной энергией продуктов реакции. Противоположный процесс — накопление энергии нескольких элементарных актов на одной частице — представляется маловероятным событием (особенно в жидкой фазе).

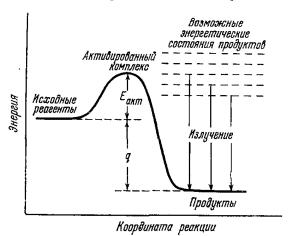


Рис. 1. Схема возникновения люминесценции в экзотермической реакции.

 $E_{
m akt}$ — энергия активации; q — тепловой эффект.

В возбуждение может перейти энергия, численно равная сумме теплового эффекта и энергии активации реакции (рис. 1); поэтому хемилюминесценция должна наблюдаться в той спектральной области, которой соответствует энергия возбуждения, или же в области более длинных волн.

Ограничения, диктуемые законом сохранения энергии, не являются единственными хемилюминесцентных реакций. В элементарных химических реакциях должно выполняться правило сохранения мультиплетности системы (правило Вигнера), которое можно сформулировать следующим образом: если начальное и конечное состояния системы не имеют одинаковых значений суммарного спинового квантового числа, то переходы между такими состояниями должны быть весьма маловероятны; над ними преобладают другие элементарные про-

цессы, для которых в начальном и конечном состояниях результирующие спины одинаковы $^{50}, 115$. Изменение суммарного спина может быть одной из причин низкого выхода хемилюминесценции.

Другой причиной может быть протекание процессов, конкурирующих с люминесценцией возбужденной молекулы: дезактивация тушителями, перенос энергии, внутренняя дезактивация. Этп процессы способствуют установлению равновесия с окружающей средой. Правда, равновесие устанавливается не сразу и не одинаково быстро для всех степеней свободы. В общем случае электронная и вращательная температуры оказываются разными и превышающими температуру эксперимента, хотя для каждого вида движения распроделение может быть больцмановским.

Эти особенности хемилюминесценции проявляются особенно четко в газофазных реакциях. Например, в экзотермических реакциях

$$H+Cl_2 \rightarrow HCl+Cl$$
,
 $H+NOCl \rightarrow HCl+NO$

наблюдается инфракрасная хемилюминесценция, отвечающая переходам между колебательными уровнями HCl. Распределение HCl по уровням основного электронного состояния оказалось больцмановским при давлении 0,2 мм рт. ст. 92, однако при 10^{-2} мм рт. ст. обнаружилось резко небольцмановское распределение 93. Оказалось, что различные колебательные состояния образуются с существенно разной скоростью, причем скорость тем выше, чем ниже уровень. Столкновения выравнивают распределение и делают его больцмановским. Этим объясняется экспериментальный факт, с первого взгляда очень странный: при высоком давлении заселяются более высокие колебательные уровни (до v=9), чем при низком давлении (только до v=4).

В приведенном примере обмен колебательной энергией при столкновениях происходит быстрее, чем превращение колебательной энергии в поступательную и вращательную. Поэтому общий запас колебательной энергии мало уменьшается за время

жизни возбужденного состояния, и при давлении 0.2~мм рт. ст. колебательная температура оказывается равной 2700° K; соответственно яркость хемилюминесценции пре-

вышает равновесную.

В жидкой фазе из-за большой частоты столкновений колсбательное возбуждение очень быстро теряется, а вращательная структура отсутствует. Вероятно, именно поэтому до сих пор неизвестны случаи чисто колебательных переходов при хемилюминесценции в растворах, а в тех случаях, когда были получены и интерпретированы спектры хемилюминесценции, они оказывались электронными спектрами испускания продуктов реакции (см. ниже).

Таким образом, хемилюминесценция представляет собой довольно сложное явле-

ние, которое опредсляется, с одной стороны, кинетикой и механизмом химической реакции, а с другой — люминесценцией и вторичными физическими процессами с уча-

стием возбужденных молекул.

Эти вопросы являются предметами исследования химической кинетики и учения о люминесценции соответственно. Кроме того, чтобы изучать закономерности хемилюминесценции, зачастую очень слабой, нужно располагать чувствительной светоизмерительной аппаратурой.

§ 2. Краткий исторический очерк

Химическая кинетика и учение о люминесценции — молодые науки, сформировавшиеся во второй четверти ХХ в. То же можно сказать и о светоизмерительной технике: буквально в последние десятилетия были разработаны удобные и чувствительные детекторы и схемы регистрации.

Неудивительно поэтому, что существенный прогресс в изучении явления был достигнут лишь в последнее время, хотя исследования хемилюминесценции имеют многовековую историю, на которой мы кратко остановимся (см. также работы 63, 103).

Хемилюминесценция в живой природе, или биолюминесценция (свечение рыб, червей, насекомых, моллюсков, грибов, гнилого дерева), пользовалась большим вниманием ученых древнего мира. Первые упоминания о биолюминесценции встречаются

у Аристотеля, а более подробные описания — у Плиния.

С большим интересом относились к биолюминесценции и средневековые ученые. Как это ни странно, но они преследовали сугубо практические цели — создать источники света для освещения улиц, кораблей и в особенности пороховых погребов (взрывобезопасность!). Они пытались найти такие способы консервирования живых организмов, чтобы в любой момент можно было снова вызывать их свечение. Успеха эти попытки, естественно, не имели.

Первым проявил по-настоящему научный подход к явлению Роберт Бойль. Он впервые установил факт стимулирующего влияния кислорода на хемилюминесценцию и вилотную подошел к представлению о биолюминесценции как о явлении, сопровождающем процесс медленного окисления. Бойль подробно исследовал и свечение фосфора. Это исследование нужно считать первой работой по собственно хемилюминесценции — до этого изучали только свечение живых организмов или полученных из

них препаратов.
В XVIII и XIX вв. исследованиями хемилюминесценции в той или иной степени
В XVIII и XIX вв. исследованиями хемилюминесценции в той или иной степени
В XVIII и XIX вв. исследованиями хемилюминесценции в той или иной степени занимались многие ученые, в том числе Реомюр, Дэви, Пельтье, Беккерель, В. В. Петров, Дьюар, а в начале XX в. — Траутц, П. П. Шорыгин, Гарвей, Ломмель.

К тридцатым годам ХХ в. было уже известно значительное количество веществ, способных давать сравнительно яркое свечение при определенных реакциях — преимущественно реакциях окисления сильными окислителями, а также кислородом. Высокая яркость свечения в этих реакциях связана либо с большой скоростью процессов, либо с высоким выходом. Очевидно, эти условия не выполняются в реакциях, идущих при умеренных температурах (невысокие скорости) и с образованием продуктов, неспособных эффективно люминесцировать (низкие выходы). Можно было ожидать поэтому, что многие реакции будут сопровождаться не яркой, а малоинтенсивной хемилюминесценцией.

Вопрос о широкой распространенности хемилюминесценции возникал каждый раз, когда появлялись новые экспериментальные возможности. В начале XX в. Траутц и Шорыгин 151, 162 опубликовали общирное исследование, в котором перечислено большое количество реакций неорганических и органических соединений, сопровождающихся хемилюминесценцией; свечение наблюдали адаптированным глазом. Через некоторое время в практику исследоваций хемилюминесценции была введена фотографическая методика *), однако она применялась к реакциям с более или менее ярким свечением.

^{*)} Одним из первых фотографическую методику применил А. А. Гринберг 35, исследовавший окисление пирогаллола.

Новые подтверждения широкой распространенности хемилюминесценции были получены в работах Рене Одюбера и его сотрудников 55, 80, 81. которые с помощью счетчиков Гейгера — Мюллера обнаружили исключительно слабое ультрафиолетовое

излучение от многих реакций.

В конце тридцатых годов Одюбер прекратил исследования хемилюминесценции. Одна из его последних работ по хемилюминесценции заканчивалась словами: «При нынешнем состоянии исключительно неблагодарного и трудного по технике метода неудивительно, что число полученных пока результатов невелико. Но успехи в технике фотоэлектрических счетчиков дадут, надо надеяться, возможность широко использовать метод, который уже привел к столь интересным выводам» 55.

В последние годы стали широко доступны фотоэлектронные умножители. Их применение позволило сразу же обнаружить свечение во многих химических реакциях. Эти работы были начаты в 1958 г. в Институте химической физики АН СССР?, а в 1960—1962 гг.— в Канаде ¹⁰⁸, Швеции ⁷⁶, США ⁷⁹ и ФРГ ¹⁴².

Свечение в видимой области спектра было зарегистрировано в следующих реакциях:

1) озонирование углеводородов 6;

- 2) термический распад перекисей, гидроперекисей, азосоединений в рас-TBODAX 7;
- 3) термический распад и окисление в газовой фазе перекисей, гидроперекисей, алкилиодидов, алкилнитритов, азотной кислоты, нитрометана, ацетальдегида 10, 71, этилгипонитрита 108;
- 4) электролиз этанола, уксусной кислоты, уксуснокислого калия 10, 71, натриевых солей уксусной, пропионовой, лимонной, винной кислот, реактивов Гриньяра, аминокислот и ряда других органических веществ 76;
- 5) окисление кислородом углеводородов и других органических соединений в растворах ¹¹, ⁴³:
- 6) конденсация хлорангидридов кислот с аминами, поликонденсация (реакция получения нейлона) 73:
 - 7) окислительная деструкция полипропилена и других полимеров 79, 134;

8) окисление мочевины гипогалогенитами 142 и др.

Таким образом, хемилюминесценция была обнаружена в большом количестве реакций самых различных классов и типов. Поскольку свечение наблюдалось и в промышленно важных реакциях (окисление, разложение, поликонденсация), в принципе на основе фотоэлектрического измерения хемилюминесценции можно создать методы непрерывного автоматического контроля и регулирования химико-технологических процессов 72.

ІІ. МЕХАНИЗМ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

§ 3. Окисление люминола и родственных соединений

Яркое свечение люминола впервые наблюдал в 1928 г. Альбрехт 77.

Хемилюминесценцию люминола и родственных соединений изучали, как правило, в сложной смеси, состоящей из воды (растворитель), гидрата окиси калия и натрия, перекиси водорода, гидразида и «активирующего агента» — сильного окислителя типа гипохлорита натрия, или феррицианида калия, или же металла переменной валент-ности ⁶², ⁶³.

Реакционноспособной группой является диацилгидразин —O=NH-NH=O-. Заместители в положениях 3 и 4 не затрагиваются реакцией они влияют главным образом на стадию излучения, о чем свидетельствует примерно одинаковая реакционпая способность (скорость окисления) гидразидов, даже очень сильно различающихся по яркости свечения 576, 96, 158.

Свечение усиливается при добавлении в систему веществ, распадающихся на свободные радикалы (инициаторов) 87. Наоборот, введение соединений, перехватывающих радикалы (ингибиторов), ослабляет хемилюминесценцию 87, 141, 149, 153. Эти факты трактовались как указание на участие свободных радикалов в реакции. С этой точки эрсния, катализатор, необходимый для свечения, способствует разложению перекиси водорода или же какого-либо промежуточного реагента на радикалы. А. К. Бабко 1, 2, пользуясь методикой физико-химического анализа, показал, что люминол образует с катализаторами (солями меди) комплексы, которые являются активными компонентами процесса возбуждения, так как выделяют при реакции с Н₂О₂ значительно больше света, чем сам люминол. Вместе с тем медь служит необычным катализатором: приняв один раз участие в процессе окисления, она выходит из сферы реакции (возможно, связываясь в комплекс с продуктами окисления). Изучение хемилюминесценции сильно затрудняется сложностью и запутанностью химического механизма.

Тем не менее в самые последние годы получены важные данные о механизме

свечения люминола.

Сэлиджер ¹³⁸ заново провел тщательное сопоставление выходов и спектров хемилюминесценции и флуоресценции отдельных компонентов системы. Им получены следующие результаты:

1. Максимальный выход хемилюминесцепции (при pH 11) составляет 0,02 фото-

на на окисленную молекулу люминола.

2. Выход хемилюминесценции зависит от рП так же, как выход флуоресценции 3-аминофталевой кислоты, но иначе, чем выход флуоресценции люминола.

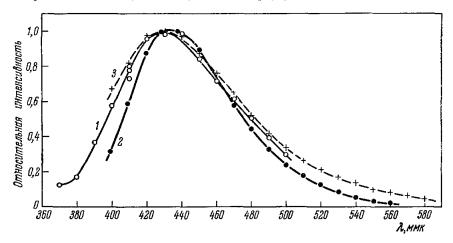


Рис. 2. Спектр хемилюминесценции люминола в щелочной среде (1) и спектры флуоресценции люминола в кислой среде (2) и аминофталевой кислоты в щелочной среде (3).

3. Спектр флуоресценции кислоты идентичен спектру хемилюминесценции. Спектр флуоресценции люминола также совпадает со спектром хемилюминесценции (рис. 2).

Эти и ряд других результатов указывают на то, что эмиттером хемилюминесцен-

нии служит аминофталевая кислота.

Недавно Уайт 154-156 показал, что в сильно полярных, слабо кислых растворителях (папример, диметилсульфоксиде и диметилформамиде) для свечения необходимы только люминол, кислород и основание. Яркость в диметилсульфоксиде значительно выше, чем в воде (квантовый выход ~ 0.1). Относительная простота химической системы позволила исследовать механизм реакции и свечения. В продуктах найдены азот и аминофталат-пон (до 90%). По-видимому, последний и является продуктом стадии, в которой освобождается энергия и происходит возбуждение. В целом механизм хемилюминесценции люмипола может быть представлен по Уайту следующей схемой:

$$\begin{array}{c} 0 \\ N-H \\ N-H \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ N-H \\ N-H \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ N-H_2 \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \begin{array}{$$

Пунктиром показан еще один возможный путь реакции — через образование промежуточного иона гидроперекиси. Энергетический эффект реакции составляет примерно 90 ккал/моль. В основном экзотермичность связана с образованием молекуй азота, и поэтому скорее всего эмиттер возбуждается в стадии образования азота. С этой точки зрения, очень вероятно возбуждение в реакции именно фталат-иопа. Представления Сэлиджера и Уайта были подтверждены недавно при изучении

хемилюминесценции люминола, стимулированной электролизом 114.

Другие ярко люминесцирующие реакции пока еще изучены гораздо хуже, чем окисление люминола.

Наиболее вероятной схемой при окислении люцигенина считается следующая 154:

$$\begin{array}{c|c} & CH_3 \\ \hline \\ & N \\ \hline \\ & N \\ \hline \\ & CH_3 \\ \hline \\ & N \\ \hline \\ & CH_3 \\ \hline \\ & N \\ & N \\ \hline \\ & N \\ \hline \\ & N \\ \hline \\ & N \\ & N \\ \hline \\ & N \\ & N \\ \hline \\ & N \\$$

А. В. Карякин ⁴⁸ показал, что спектры хемилюминесценции люцигенина и некоторых его аналогов совпадают со спектрами их фосфоресценции и, следовательно, возбужденными могут быть триплетные состояния молекул.

Высокая интенсивность при окислении гриньяровских реагентов связана исключительно с большой скоростью реакции; выход же свечения низок и составляет примерно 10^{-8} фотонов на молекулу. Реакция протекает с одинаковой скоростью при +17 и -40° С и, возможно, определяется скоростью диффузии O_2 ⁸⁷. В целом схема хемилюминесценции может быть представлена следующим образом ¹ ⁴:

$$R + 0_2 \longrightarrow R + \frac{\partial pyzue}{npo\partial ykmbi} + hv.$$

Для хемилюминесценции при окислепии перекисью водорода лофина (2,4,5-трифенилимидазола) была предложена схема 154

Однако недавно применение $\partial \Pi P$, спектроскопических методов и обнаружение нитрозосоединений показало, что в реакции образуется свободный радикал 2,4,5-трифенилимидазил 104 :

$$C_6H_5 \longrightarrow N \longrightarrow C_6H_5.$$

Аналогичные данные получены для хемилюминесценции 2,3,4,5-тетрафенилпиррола — вещества, близкого по строению к лофину ¹⁰⁴. Возможно, что за свечение в этих реакциях ответственны реакции перскисей — продуктов взаимодействия радикалов с кислородом. На примере 14 производных лофина продемонстрирована отчетливая связь хемилюминесценции с химической активностью соединений: логарифм относительной интепсивности линейно связан с сигма-параметром Хаммета, характеризующим реакционную способность ¹²⁶.

Хемилюминесценция при окислении перекисью водорода щелочного водного раствора п и р о г а л л о л а $C_6H_3(OH)_3$ сосредоточена в узкой полосе при 630 ммк 86. По-видимому, это — излучение комилекса из двух молекул O_2 в состояниях $^1\Delta_g$ (см. 86). Хоми поминесценция пирогальная усиливается ферментом пероксилазой 123 .

§ 6). Хеминоминесценция пирогаллола усиливается ферментом пероксидазой 123. Голубовато-белой хемилюминесценцией сопровождается окисление хлористого оксалила перекисью водорода 91:

$$ClCOCOCl + H_2O_2 \rightarrow HCl + HO_2COCOCl \rightarrow 2HCl + 2CO + O_2.$$

Тепловой эффект реакции (70 ккал/моль) достаточен для возникновения свечения в видимой области, однако ни один из продуктов не имеет подходящих возбужденных уровней. Возможно, что эмиттером является третья частица, на которую передается энергия; такой частицей может быть, например, пепрореагировавший хлористый оксалил.

§ 4. Термическое разложение

В 1958 г. было обнаружено свечение при распаде перекисей, гидроперекисей, азо-

соединений в растворах при 50—100° С 7.

Хемилюминесценция была чрезвычайно слабой, и для ее измерения была собрана высокочувствительная фотометрическая установка ⁹. Дальнейшее усовершенствование методики привело к созданию установки ²³ (рис. 3), использованной также при исследовании реакций окисления углеводородов (см. § 5).

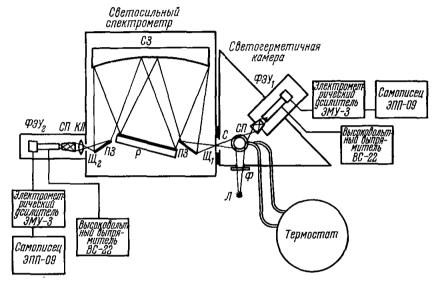


Рис. 3. Схема установки для исследования хемилюминесценции.

Реакцию проводят в сосуде C, нагреваемом водой из термостата. Свет хемилюминесценции через светопровод (стеклянный или кварцевый полированный блок) CH попадает на фотоумножитель $\Phi \ni V_1$. Фототок усиливается и записывается на самописце. При записи спектра свечения свет проходит через светосильный спектрометр и собирается коллективной линзой KJ и светопроводом CH на фотокатоде фотоумножителя $\Phi \ni V_2$. Сканирование осуществляется вращением дифракционной решетки. На установнее могут быть записаны и спектры фотолюминесценции. Для этого сосуд C подсвечивают через светофильтр Φ ртутной ламиой J. В спектрометре 17 используется реплика дифракционной решетки размером $^{150} \times ^{140}$ мм², имеющая 600 штрихов на мм. Фокуспое расстояние объектива — сферического зеркала — 300 мм, светосила — $^{1}:1,5,$ высота щелей — 70 мм. Благодаря искривленным щелям спектрометр разрешает при щели 0,5 мм (спектральная ширина щели 1 ммк) линии, отстоящие одна от другой на 2 ммк. Высокая чувствительность фотоумножителей достигается их отбором и охлаждением до минус 50 — 60 ° С. Чувствительность к суммарному излучению (без разложения в спектр) в цаиболее благоприятных случаях составляет 50 фотонов в секунду на поверхность фотокатода при постоянной времени усилителя 20 — 30 сек.

При термическом распаде хемилюминесценция сосредоточена в синей части спектра. Интенсивность свечения пропорциональна концентрации распадающегося вещества и растет с температурой по закону

$$I \sim \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2}$$

(рис. 4), причем параметр E совпадает с энергией активации распада исследованных соединений $^{7,\,10},\,^{73}$. Эти особенности указывают на то, что возбуждение происходит при рекомбинации радикалов. Действительно, первичным актом распада перекисей, гидроперекисей, азосоединений является разрыв связей.

Образовавшиеся при этом радикалы могут вступать в дальнейшие реакции, давая продукты и новые радикалы. Вместе с тем неизбежны парные столкновения радикалов, приводящие к их рекомбинации. В этих процессах выделяется значительная энергия (90—120 ккал/моль), эквивалентная квантам видимой области спектра.

В силу условия стационарности (радикалы не накапливаются) скорость гибели

радиналов $w_{\text{рек}}$ равна скорости их образования w_i :

$$w_{\text{per}} = w_i. \tag{3}$$

Радикалы появляются при термическом разложении вещества У со скоростью

$$w_i = 2f_{\mathrm{HJ}}k_0[Y], \tag{4}$$

где k_0 — константа скорости распада, $f_{\rm kJ}$ — эффективность, учитывающая возможность обратной рекомбинации только что образовавшихся радикалов («коэффициент выхода из клетки»), множитель 2 отражает тот факт, что при распаде одной молекулы получаются два радикала. Поскольку возбуждение происходит при рекомбинации радика-

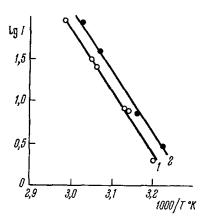


Рис. 4. Зависимость логарифма интенсивности свечения от обратной температуры при распаде азобисизобутиронитрила в этилбензоле (1) и диацетилперекиси в хлорбензоле (2).

лов, интенсивность хемилюминесценции пропорциональна скорости этого процесса (см. формулу (1)):

$$I = \eta_{XJ} w_{\text{neg.}} \tag{5}$$

Из уравнений (3)—(5) следует, что интенсивность пропорциональна [Y]:

$$I = 2\eta_{X,\Pi} f_{K,\Pi} k_0 \{Y\}. \tag{5'}$$

Далее, константа k_0 может быть записана в виде произведения предэкспопента a_0 на экспонент ехр (—E/RT). Отсюда сразу же следует температурпая зависимость интенсивности хемилюминесценции (формула (2)).

За исключением рекомбинации радикалов, в реакциях термического распада нет элементарных актов, в которых бы выделялись достаточные порции энергии. Правда, общий квантовый выход хемилюминесцепции η_{xn} очень низок, не выше чем $10^{-8}-10^{-10}$, и естественно возникает вопрос: не связано ли свечение с протеканием некоторого побочного процесса, скорость которого w' несонамеримо мала по сравнению со скоростью основной реакции, но который идет с высоким выходом η_{xn} , так что произведение $\eta_{xn}w'$ оказывается не слишком малым? Хорошая корреляция между экспериментальными и теоретическими зависимо-

стями и возможность получения правильной энергии активации показывают, что ответ на этот вопрос должен быть отрицательным.

В то же время можно ожидать, что в некоторых случаях побочные процессы того типа, о котором говорилось выше, могут осложнять явление. Так, при распаде трудно разлагающихся органических гидроперекисей ⁸⁵ не удалось получить четких количественных закономерностей.

Распад перекисей ускоряется катализаторами — солями металлов переменной валентности (медь, цинк, кобальт). Интенсивность в этих случаях сравнительно высока, так как велика скорость рекомбинации радикалов 42-44. Если катализаторами служат металлические соединения сложных красителей — порфиринов и хлорофилла, то спектры хемилюминесценции совпадают со спектрами флуоресценции красителей 113, 116, 117.

Термическое разложение перекиси водорода в воде также сопровождается хемилюминесценцией, интенсивность которой пропорциональна скорости разложения 53 . В отличие от вышеупомянутых случаев, эта реакция идет по ионному механизму; возбуждение, по-видимому, происходит в акте распада комплекса, образованного из молекулы $\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$ и ион-радикала HO_2^* -.

§ 5. Окисление молекулярным кислородом в органических растворителях

Яркость хемилюминесценции при окислении углеводородов и их производных по крайней мере на порядок выше, чем при термическом распаде.

Жидкофазное окисление углеводородов RH и их производных идет по цепному механизму. При умеренных температурах протекает лишь начальная стадия — обра-

зование гидроперскиси ROOH, представляющая собой последовательность следующих элементалиых актов *):

элементарных актов *):
1) Зарождение (инициирование) цепей — появление радикалов R. или RO; со

скоростью w_i .

2) Цепное окисление:

$$R^{\bullet} + O_2 \stackrel{h_2}{\longrightarrow} RO_2^{\bullet}, \tag{II}$$

$$RO_{\circ}^{\bullet} + RH \xrightarrow{k_3} ROOH + R^{\bullet}. \tag{III}$$

3) Обрыв цепей (рекомбинация радикалов):

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{h_4} R_2, \tag{IV}$$

$$R^{\bullet} + RO_{2}^{\bullet} \stackrel{h_{5}}{\Longrightarrow} ROOR,$$
 (V)

$$RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \xrightarrow{h_6} O_2 +$$
 молекулярные продукты. (VI)

Как и при термическом распаде, достаточно экзотермичны только реакции (IV), (V) и (VI). Далее, при избытке кислорода концентрация перекисных радикалов RO_2^* оказывается много большей, чем концентрация утлеводородных радикалов R^* , и практически единственной реакцией рекомбинации является реакция (VI), в которой образуется переходный комплекс, распадающийся на O_2 и молекулярные продукты ¹³¹, например, для окисления этилбензола:

для окисления метилэтилкетона:

Рекомбинация перекисных радикалов не требует энергии активации, а тепловой эффект, оцененный как разность энергий образующихся и разрывающихся связей, составляет не меньше 100 ккал/моль, что достаточно для возбуждения свечения в видимой области.

В стационарных условиях скорость рекомбинации равна скорости инициирования. Если иниципрование производится за счет распада специально вводимого инициатора (Y), то интенсивность свечения должна зависеть от температуры и концентрации Y так же, как в реакциях термического распада. Это выполняется на опыте 10,56 и служит подтверждением рекомбинационной природы возбуждения.

Рекомбинация перекисных радикалов ответственна и за хемилюминесценцию, возникающую при действии и последействии проникающего излучения на органиче-

ские соединения 106

На рис. 5 показаны спектры хемилюминесцепции при окислении нескольких веществ ²⁴. Характерен спектр метилэтилкетона — в нем повторяется структура, свойственная фотолюминесценции диацетила (рис. 5, кривая 4'). Последняя представляет собой суперпозицию флуоресцепции и фосфоресценции, причем основной путь излучательной дезактивации — фосфоресценция ⁸², ¹³³ (переход из триплетного состояния; рис. 6).

^{*)} О механизме жидкофазного окисления см., например, в монографии 4.

Спектры хемилюминесценции других углеводородов представляют собой инирокие бесструктурные полосы с пологими максимумами при 420-450 ммк. Если считать, что и в этих случаях возбуждаются кетоны, то этот результат не представляется неожиданным: как показал А. Н. Теренин 65, 67, монокарбонильные производные углеводородов обладают сине-фиолетовой люминесценцией, представляющей собой триплетсинглетный переход. Однако ввиду отсутствия индивидуальности контура полосы только спектральная идентификация не является строгой. «В растворах, — указывал С. И. Вавилов, — спектры слишком нехарактерны, размыты и не имеют тонких деталей. Поэтому на основании только спектров в обычном смысле слова почти нет

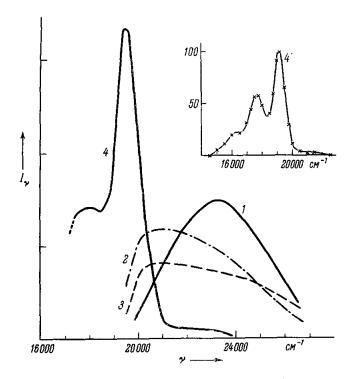


Рис. 5. Спектры излучения кетонов, возбуждаемых в реакциях окисления этилбензола (1), циклогексана (2), κ -декана (3) и метилэтилкетона (4) при $60-65^{\circ}$ С 24 . Ширина входной щели 7 мм, выходной — 2 мм при дисперсии 20 Å/мм. 4' — спектр фотолюминесценции диацетила (по данным работы 76). По оси ординат — квантовая спектральная интенсивность в шкале частот (в произвольных для каждого опыта единицах).

возможности получить достаточно глубокие выводы. Понимание фотолюминесценции растворов сильно облегчается привлечением других оптических свойств свечения: интенсивности, поляризации и длительности» ⁵⁸.

Прямое определение длительности возбужденного состояния (д. в. с.) $\tau_{\rm p}$ и квантового выхода излучения $\eta_{\rm p}$ при хемилюминесценции невозможно, так как, с одной стороны, нельзя быстро прекратить возбуждение, а с другой — общий выход свечения $\eta_{\rm kn}$ зависит не только от величины $\eta_{\rm p}$, но и от выхода возбуждения $\eta_{\rm p}^{\rm Bo35}$ (ср. уравнение (1)). Однако оказалось возможным применить косвенные методы. Д. в. с. была оценена по тушению кислородом. Кислород оказывает двоякое дей-

Д. в. с. была оценена по тушению кислородом. Кислород оказывает двоякое действие на хемилюминесценцию 8. В области низких концентраций он усиливает свечение, так как способствует превращению углеводородных радикалов в порекисные (реакция(II)), рекомбинация которых дает больше света. Приближенно [RO₂] зависит от [O₂] по закону ²⁰

$$[RO_2^*] = \sqrt{\frac{\overline{w_i}}{k_6}} \frac{[O_2]}{[O_2] + S}, \qquad (6)$$

где

$$S = \frac{k_3}{k_2} \sqrt{\frac{k_4}{k_6}} \left[\text{RH} \right] + \frac{\sqrt{k_4 \omega_i}}{k_2} \ . \label{eq:second}$$

Если возбужденные молекулы образуются при рекомбинации перекисных радикалов, то интенсивность хемилюминесценции пропорциональна скорости этого процесса и (с учетом формул (1) и (6)) определяется следующим выражением:

$$I = \eta_{\rm P} \eta_{\rm P}^{\rm BO36} k_6 \, [{\rm RO}_2]^2 = \eta_{\rm P} \eta_{\rm P}^{\rm BO36} w_i \, \frac{[{\rm O}_2]^2}{([{\rm O}_2] + S)^2} \,. \tag{7}$$

Реакция (II) идет с большой скоростью (k_2 велико), и уже при $10^{-6}-10^{-5}$ моль/л кислорода практически все появляющиеся в системе углеводородные радикалы превращаются в перекисные (т. е. $[O_2]\gg S$), и рекомбинация идет только на этих последних. Поэтому дальнейшее повышение $[O_2]$ уже не должно изме-

нять интенсивности свечения. Однако на опыте оказывается. что, как правило, в области высоких концентраций кислород тушит хемилюминесценцию. Этот эффект проявляется особенно четко, если насытить раствор кислородом и затем герметизировать реакционный сосуд. Постепенное расходование кислорода приводит к ослаблению тушащего действия и к увеличению интен-сивности (рис. 7, a). Резкое ослабление в конце процесса («кислородный спад») указывает момент полного исчезновения кислорода в растворе. Кислород расходуется с постоянной скоростью 11, 21

$$\begin{split} w_{O_2} &= -\frac{d \left[\mathrm{O}_2 \right]}{dt} = \\ &= \frac{k_3}{\sqrt{k_6}} \left[\mathrm{RH} \right] \sqrt{w_i} + \frac{1}{2} w_i. \end{split}$$

 $\frac{\kappa_{KOB}}{MODB}$ — $\frac{3}{\Sigma_u^+}$ — $\frac{1}{30000}$ — $\frac{30000}{5}$ — $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{20000}$ — $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{20}$

Рис. 6. Схема нижних электронных уровней ацетофенона 39 , диацетила 82 и молекулярного кислорода 33 .

Таким образом, временная развертка одновременно явля-

ется разверткой по концентрации кислорода и позволяет количественно исследовать его влияние. Зависимость интенсивности от $[O_2]$ подчиняется уравнению Штерна — Фольмера (рис. 7, δ):

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k \tau_P [O_2], \tag{9}$$

где $extbf{t}_{ extbf{P}}$ — длительность возбужденного состояния эмиттера $extbf{P}^*$, а k — константа скорости реакции тушения:

$$P^* + O_2 \xrightarrow{k} P + O_2.$$

Д. в. с. определяется всеми процессами дезактивации Р*:

$$\tau_{\mathbf{p}} = (f_{\mathbf{p}} + d_{\mathbf{p}} + \sum k_{\mathbf{Q}_i} [\mathbf{Q}_i])^{-1},$$
 (10)

где $f_{\mathbf{P}}$ и $d_{\mathbf{P}}$ — вероятности внутримолекулярных излучательного и безызлучательного переходов, $k_{\mathbf{Q}_i}$ — константы тушения другими тушителями \mathbf{Q}_i , присутствующими в рас-

творе. После введения поправок экспериментальное значение $k\tau_{\rm p}$, найденное по уравнению Штерна — Фольмера, оказалось равным $2\cdot 10^3~ n/моль$ (при окислении этилбензола). В предположении, что k имеет диффузионное значение $10^9-10^{10}~ n/моль\cdot ce\kappa$, было найдено $\tau_{\rm p}=10^{-7}-10^{-6}~ce\kappa$, что близко к д. в. с. триплетного ацетофенона $3.6\cdot 10^{-7}~ce\kappa$, полученной примерно в тех же условиях при фотолюминесценции 157.

Особенно сильное тушение кислородом испытывает хемилюминесценция метилэтилкетона ¹⁵, ²⁴. Это согласуется с большой д. в. с. этого вещества — до 10⁻³ сек в хорошо очищенных растворителях ⁸². Квантовый выход люминесценции возбужденной частицы был определен по активированной хемилюминесценции. Введение в раствор активаторов (A) приводит к передаче энергии 15 , 16 , 19 :

$$P^*+A \xrightarrow{h_{PA}} P+A^*$$
.

За передачей энергии следует излучение активатора:

$$A^* \xrightarrow{f_A} A + hv_A$$
.

При этом, естественно, спектр, выход и д. в. с. характеризуют молекулу активатора, а не первично-возбужденную частицу. Например, при добавлении производных антрацена и оксазола спектр свечения становится идентичным спектру флуоресценции

активаторов (рис. 8), а д. в. с. сокращается настолько, что почти исчезает эффект тушения хемилюминесценции кислородом ²¹ (τ_A — порядка 10^{-8} cek ⁷⁰).

Как правило, активаторы усиливают хемилюминесценцию 15. Из рис. 9 следует, что усиливающее действие активаторов растет с их концентрацией по закону, полученному в работе 16:

$$\frac{1}{\varkappa - 1} = \frac{\eta_{P}}{\eta_{A} - \eta_{P}} + \frac{1}{\eta_{A} - \eta_{P}} \frac{f_{P}}{k_{PA}} \frac{1}{[A]}, \quad (11)$$

где ж — коэффициент усиления, или отношение интенсивности в присутствии активатора

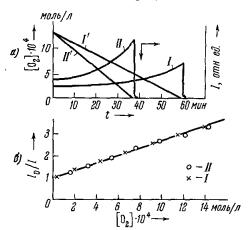


Рис. 7. а) Кинетические кривые интенсивности $(I,\ II)$ и концентрации растворенного кислорода $(I',\ II')$ при окислении этилбензола в бензоле для двух опытов с разной скоростью реакции. δ) Кривые I и II, перестроенные в координатах уравнения Штерна — Фольмера.

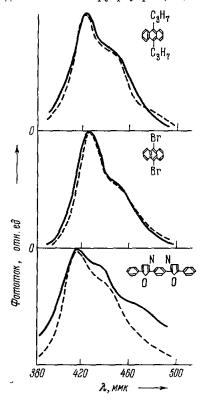


Рис. 8. Сплошные липии — спектры хемилюминесценции (окисление циклогексана), активированной люминофорами.

Пунктир — спектры фотолюминесценции (флуоресценции) люминофоров, записанные на той же установке.

к интенсивности в отсутствие активатора. С помощью формулы (11) по известному выходу флуоресценции активатора $\eta_{\rm A}$ был найден квантовый выход излучения эмиттера при окислении этилбензола и циклогексана: $\eta_{\rm P}=5\cdot 10^{-4}\pm 60\%$ 25.

Квантовый выход и д. в. с. измеряются независимо. Их отношение должно быть равно вероятности излучательного перехода в молекуле продукта:

$$\frac{\eta_{\mathbf{P}}}{\tau_{\mathbf{P}}} = f_{\mathbf{P}}.$$

Оценка приводит к величине порядка 10^3 сек $^{-1}$ 21 , что типично именно для триплетсинглетных излучательных переходов 39 , 40 .

Сопоставление количественных характеристик возбужденной частицы со спектрами и химическим механизмом реакции привело к выводу о том, что эмиттерами

хемилюминесценции при окислении углеводородов являются карбонильные соединения в электронно-возбужденном (главным образом триплетном) состоянии ²¹, ²⁴, ²⁵ *).

При рекомбинации радикалов правило Вигнера не накладывает ограничений на мультиплетность образующихся продуктов, что легко заметить из уравнения реакции

$$RO_2 + RO_2 \rightarrow (1/2) (1/2)$$
 $(0, 1)$
 $\rightarrow \text{ keton } + O_2 + \text{ chupt} (0 \text{ или } 1) (0 \text{ или } 1)$
 $(0, 1, 2, 3)$

(числа в скобках — значения спина).

Поэтому продукты могут получаться как в триплетном, так и в синглетном состоянии. Тот факт, что эмиттером при окислении этилбензола является триплетный ацетофенои, связаи только с присущей этому веществу быстрой конверсией из синглетного состояния в триплетное 39, а в реакции, по-видимому, заселяются оба состояния. При окислении метилэтилкетона наблюдаются переходы как из триплетного, так и из синглетного состояния (ср. рис. 5).

Теплота рекомбинации перекисных радикалов достаточна и для возбуждения уровней

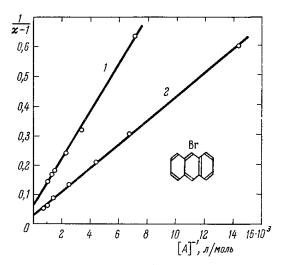


Рис. 9. Зависимость коэффициента усиления свечения от концентрации 9-бромантрацена при окислении этилбензола в бензоле в коордипатах уравнения (11).

Инициаторы: 1 — азобисизобутиронитрил $(1,22\cdot 10^{-2}$ моль/л) при 50.0° С; 2 — дициклогенсилпероксидинарбонат $(4,3\cdot 10^{-3}$ моль/л) при 30.0° С.

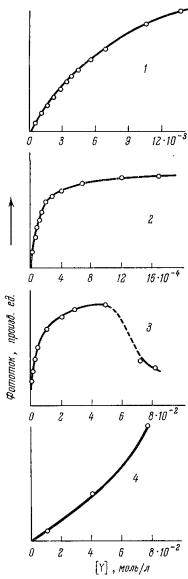


Рис. 10. Зависимость интенсивности хемилюминесцепции в окислительных реакциях от концентрации инициаторов:

дибензоилиерекием в этилбензоле (1); дноствоя перевиси в этилосизове (1); авобисизобутиронитрила в смеси (этил-бензол + уксусная кислота) (2) и в этилбензоле (3); дициклогексилпероксидикарбоната в смеси (этилбензол + бензол) (4).

 $^{1}\Sigma_{g}^{+}$ и $^{1}\Delta_{g}$ молекулярного кислорода (см. рис. 6); его люмпнесценция лежит в инфракрасной области спектра (показано с помощью светофильтров)²⁶.

^{*)} В работе ²⁷ излучение в области 430—450 ммк при окислении углеводородов приписано возбужденной молекуле кислорода, образующейся в реакции (VI). Эта

Механизм хемилюминесценции в видимой области может быть представлен следующей схемой табл. I (символы над стрелками — константы скорости процессов).

Таблица I Мехапизм хемилюминесценции при окислении углеводородов (RH) в растворе

Процесс	Уравнение
Рекомбинация перекисных радикалов с образованием невозбужденного кетона	$2RO_2^* \xrightarrow{k_6} O_2 + \text{спирт} + \text{кетон (P)}$
m	$2RO_{2}^{\bullet} \xrightarrow{\eta_{\mathbf{P}}^{\mathbf{Bos}6}_{h_{6}}} O_{2} + \operatorname{cnupt} + P^{*}$
То же с образованием кетона в триплетном состоянии	$2RO_2 \longrightarrow O_2 + cnupr + P^*$
Хемилюминесценция	$P^* \xrightarrow{f_P} P + hv_P$
Внутренняя дезактивация Р*	$P* \xrightarrow{d_{\mathbf{P}}} P$
Дезактивация Р* тушителями Q _i	$P^* + Q_i \xrightarrow{hQ_i} P + Q_i$
Перенос энергии возбуждения на активатор А	$P*+A \xrightarrow{k_{PA}} P+A*$
Люминесценция активатора (активированная хемилюминесценция)	$A^* \xrightarrow{f_A} A + h\nu_A$
Дезактивация А*	$A^* \xrightarrow{d_A} A$
	$A^* \xrightarrow{d_A} A$ $A^* + Q_i \xrightarrow{h'Q_i} A + Q_i $
	$ A^*+Q_i \longrightarrow A+Q_i $

Из схемы получается следующее выражение для квантовой интенсивности хемилюминесценции:

$$I = f_{P}[P^{*}] + f_{A}[A^{*}] = \{ \eta_{P}(1 - \eta_{PA}) + \eta_{A}\eta_{PA} \} \eta_{P}^{BO36} w_{per},$$
 (12)

где $w_{\rm per}=k_{\rm f}~[{
m RO_2}]^2$ — скорость рекомбинации радикалов; $\eta_{\rm P}=f_{\rm P}~(f_{\rm P}+d_{\rm P}+\sum_i k_{\rm Q}_i~[{\rm Q}_i])^{-1}$ —квантовый выход излучения для ${
m P}^*$; $\eta_{\rm A}=f_{\rm A}~(f_{\rm A}+d_{\rm A}+\sum_i k_{\rm Q}'_i~[{\rm Q}_i])^{-1}$ —

квантовый выход излучения для ${\bf A^*};$ $\eta_{{f P}{f A}}\!=\!k_{{f P}{f A}}$ [A] $(f_{f P}\!+\!d_{f P}\!+\!\sum k_{{f Q}_i}\,[{f Q}_i]\!+\!k_{{f P}{f A}}\,[{f A}])^{-1}$ —

вероятность переноса энергии.

Согласно (12) интенсивность пропорциональна скорости реакции. Однако коэффициент пропорциональности зависит от концентраций тушителей и активаторов. Роль тушителей, в частности, могут играть некоторые инициаторы, растворители, а также продукты реакции, примеси и сами окисляемые углеводороды 15, 25. Поэтому нередко интенсивность хемилюминесценции растет не пропорционально концентрации инициаторов (как того требуют формулы (3) — (5)), а медленнее (рис. 10).

Уравнение (12) позволяет количественно описать действие инициатора-тушителя Y;

из него нетрудно получить:

$$\frac{[Y]}{I} = \left(\frac{[Y]}{I}\right)_0 (1 + k_Y \tau_{\mathbf{P}}[Y]),$$

где $k_{\rm Y}$ — константа скорости дезактивации инициатором. Зависимость хорошо выполняется на опыте (рис. 11). Величины $k_{\rm Y} \tau_{\rm P}$ оказываются порядка 10^3 л/моль, что в предположении диффузионного характера тушения ($k_{\rm Y} \approx 10^{10}$ л/моль сек) приводит к зна-

интерпретация вызывает недоумение, так как заселение состояния $^3\Sigma_u^{\rm L}$ (106 ккал/моль; см. рис. 6), которое может дать излучение в видимой области, сомпительно даже при рекомбинации атомов О ⁸⁹ и едва ли возможно в сравнительно мягких условиях реакции (VI).

чениям д. в. с., совпадающим с оцененными по тушению кислородом (порядка 10^{-7} cer).

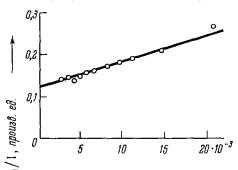
Перенос эпергии на люминесцирующие компоненты («естественные» активаторы) играет меньшую роль и наблюдается реже. При инициировании дициклогексилпероксидикарбонатом рост интенсивности обгоняет рост концентрации (рис. 11); возможно, что инициатор, имеющий группы C=O, служит слабым активатором 21 .

Возрастание интенсивности во времени при распаде дитретбутилперекиси в хлорбензоле 73 связано с накоплением хорошо люминесцирующих продуктов.

Таким образом, вторичные процессы могут существенно осложнять картину явления, и это нужно постоянно иметь

Когда характеристики хемилюминесценции (спектр, выход, д. в. с.) соответствуют первично-возбужденной частице, перенос энергии можно не учитывать, и уравнение (12) принимает простой вид (1). Одновременное измерение абсолютной интенсивности и скорости реакции позволяет определить общий квантовый выход хемилюминесценции: $\eta_{{f x}{f n}}=I/w=\eta_{{f p}}\eta_{{f p}}^{{f BOSG}}$. Эта величина мала (порядка 10^{-10} для окисления циклогексана и n-декана, 10^{-9} для этилбензола, 10-7 для метилэтилкетона ²⁴) и в основном определяется низким выходом возбуждения. Низкое значение прозб скорее всего обусловлено тем, что энергии, сосредоточенной на большинстве молекул, недостаточно для возбуждения.

На рис. 12 качественно показано распределение молекул продукта по колебательным уровням сразу после реакции и через некоторое время, достаточное для установления равновесия со средой, но меньшее длительности электронно-возбужденного состояния. Функция распределения имеет максимум— с увеличением энергии падает заселенность колебательных уровней, но их плотность возрастает из-за ангармонич-



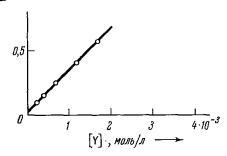


Рис. 11. Зависимость отношения концентрации инициатора к интенсивности свечения от концентрации инициаторов для опытов 1 и 2 рис. 10.

ности. Для наглядности показана лишь одна система колебательных уровней. Если в реакции образуется один продукт (например, при рекомбинации углеводородных радикалов), то в каждом акте в с я выделившаяся энергия сосредоточивается на од и ой молекуле (случай а)). Первичное распределение резкое и отражает только максвелл-больцмановское распределение исходных реагентов (радикалов). Вероятность возбуждения может быть высока, если экзотермичность реакции больше эпергии возбуждения; она равна нулю, если имеет место обратное соотпошение. Если при рекомбинации образуется несколько продуктов (рекомбинация перекисных радикалов), распределение более плавное (случай б)). Хотя картина имеет качественный характер, из нсе ясно следует, что трудно ожидать большой заселенности уровня, расположенного на высоте 70—75 ккал/моль, при теплоте 100—120 ккал/моль, распределенной между тремя молекулами (спирт, кетон и кислород).

Второй причиной низкого выхода может быть тупісние молекулой О2, которая сразу после реакции оказывается в непосредственной близости от возбужденного про-

дукта и может его дезактивировать.

Для этилбензола и циклогексана $\eta_{\rm P}^{\rm BOSO} = 10^{-6} - 10^{-5};$ соответственно стационарная концентрация возбужденных молскул низка — порядка 10 молекул/см^{3 24}.

Квантовый выход возбуждения имеет смысл вероятности образования одного из продуктов экзотермического элементарного акта в определенном энергетическом состояпии. Эта характеристика представляет большой интерес для теории химических реак-

^{*)} Передача эпергии на специально введенные активаторы наблюдалась и в ярко люминесцирующих реакциях 59, 109, 121, 150. Возможность влияния «естественных» активаторов на хемилюминесценцию в жидкофазных реакциях ранее не рассматрив: лась. Механизм передачи энергии исследован не был.

ций, для понимания процессов, управляющих распределением и перераспределением энергии между продуктами. Эти вопросы интенсивно разрабатываются применительно к реакциям простых молекул в газовой фазе 124, 127, 128. Применительно к реакциям в растворах эта работа еще не начата. Можно полагать, что систематические измерения

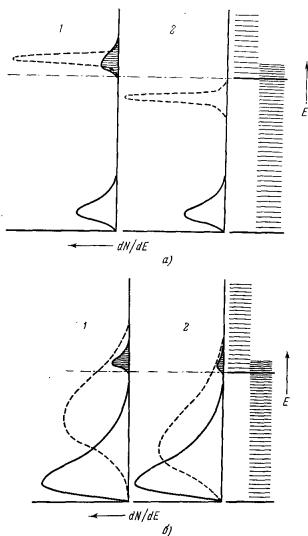


Рис. 12. Распределение продуктов рекомбинации радикалов по электронным и колебательным уровням (качественно).

Пунктир — сразу после реакции. Сплошные кривые — после установления теплового равновесия со средой. Заштрихованные площади пропорциональны чисту электронно-возбужденных молекул. Случаи 1 и 2 соответствуют большему и меньшему тепловому эффекту реакции при прочих равных условиях. В случае а) образуется один продукт и первичое распределение более реакое, чем в случае б), соответствующем образованию более чем одного продукта.

выходов возбуждения продуктов жидкофазных реакций (кетонов, кислорода при окислении однотипных соединений) дадут много ценного для теории элементарных реакций в растнорах.

§ 6. Окисление в водных растворах

Недавно Штауф с сотрудниками 142-145 исследовали слабую хемилюминесценцию при окислении многих веществ: N₂H₄, H₂SO₄, NaHSO₃, K₃Fe(CN)₆, мочевины, желатины и т. д. Окислителями служили перекись водорода, молекулярный кислород (как правило, с катализатором), гипохлорит NaClO и гипобромит NaBrO.

При катализированном окислении водных растворов NaHSO₃ молекулярным O₂ максимум свечения расположен при 480 ммк. Кинетическая кривая интепсивности имеет два пика. Первый пик связан, по мнению авторов, с переносом электрона в комплексе с катализатором и образованием иона О2, второй — с рекомбинацией радикалов НО: Подтверждение этой схемы авторы видят в том, что ингибиторы - перехватчики свободных радикалов - тушат хемилюминесценцию 144, 145.

Спектры в реакциях окисления гипогалогенитами имеют мало характерные максимумы при 580 и 530 ммк, а в реакциях нейтрализации — при 480 ммк. В большинстве реакций интенсивность свечения быстро возрастает, а затем медленно уменьшается по закопу

$$I^{-1/2} = I^{-1/2} + at$$
, (13)

причем коэффициент α обратно пропорционален $\{O_2\}$. Штауф считает, что возбужденной частицей является

комплекс из двух молекул O_2 , связанных силами Вап-дер-Ваальса. Комплекс образуется при встрече двух электронно-возбужденных молекул O_2 . Последние получаются при рекомбинации радикалов HO_2^* и *OH , присутствие которых обнаружено методом $\partial \Pi P$ 146 :

 $2 \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{H}_2 \text{O}_2 + \text{O}_2 + 58 \text{ kean/mord, } \dot{\text{O}} \text{H} + \text{H} \dot{\text{O}}_2 \longrightarrow \text{H}_2 \text{O} + \text{O}_2 + 77 \text{ kean/mord.}$

Энергия, выделяемая в этих реакциях, достаточна для возбуждения состояний $1 \ \Delta_g \ u^1 \ \Sigma_g^+$ (ср. рпс. 6). Максимумы в спектрах хемилюминесценции могут быть приписаны переходам: $1 \ \Sigma^1 \Delta \to {}^3 \ \Sigma^3 \ \Sigma$ (480 ммк), $1 \ \Delta^1 \Delta + \omega \to {}^3 \ \Sigma^3 \ \Sigma$ (580 ммк), $1 \ \Delta^1 \Delta + 2\omega \to {}^3 \ \Sigma^3 \ \Sigma$ (580 ммк), где ω — колебательный квант O_2 ; они близки к максимумам поглощения комплексов $(O_2)_2$. Несколько кинетических схем образования $(O_2)_2^*$ приводят к теоретической зависимости типа (13) и к наблюдаемой на опыте пропорциональности между I и $[O_2]^2$.

В реакциях гипохлорита NaClO и $\rm Cl_2$ с $\rm H_2O_2$ в воде Сэлиджер 135 в 1960 г. обнаружил полосу 635 ммк, а впоследствии 136 еще две полосы: 703 ммк и (очень слабую)

578 ммк. Поскольку разность волновых чисел 1570 $c.u^{-1}$ близка к частоте колебаний в молекуле O_2 (1580 cm^{-1}), авторы 111 приписали полосы колебательным компонентам (0, 0) и (0, 1) перехода ${}^1\Sigma_g^+ \to {}^3\Sigma_g^-$ (см. рис. 6), а коротковолновый сдвиг на $2600~cm^{-1}$ по сравнению с переходом в газообразпом О2 отнесли на счет влияния растворителя. Хотя возможность столь большого сдвига была проиллюстрирована теоретическим расчетом 101, преждевременность данной интерпретации стала ясной после того, как те же самые полосы были найдены в газовой фазе (при электро-разряде в О₂) ⁷⁸. В дальнейшем Броун и Огризло ⁹⁰ записали спектр хемилюминесценции реакции ${\rm Cl}_2 + {\rm H}_2{\rm O}_2$ в широкой области (рис. 13) и дали следующую его интерпретацию: 12 700 и $10\,700\,\text{Å}$ — компоненты $(0,\,0)\,$ и (0, 1) перехода ${}^{1}\Delta_{g} \rightarrow {}^{3}\Sigma_{g}$; 7619, 8645 и 7700 Å — компоненты (0, 0), (0, 1) и (1, 1) перехода ${}^1\Sigma_g^+ \to {}^3\Sigma_g^-$. Трп пика в оранжево-красной области приписаны компонентам (1, 0), (0, 0) (0, 1) электронного перехода

 $^{1}\Delta_{g}^{1}\Delta_{g} \rightarrow {}^{3}\Sigma_{g}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ в комплексе $(O_{2})_{2}$. Спектры хемилюминесценции многих окислительных реакций в водных растворах очень похожи 147 ; это находит свое объяснение в том, что

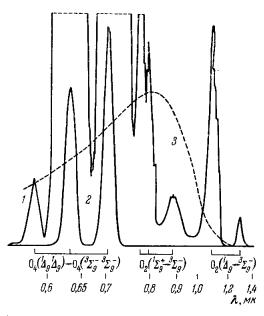


Рис. 13. Спектр хемилюминесценции при реакции хлора с перекисью водорода в щелочном водиом растворе ⁹⁰.

Масштаб кривой 1 в 1000 раз круппее, чем кривой 2; 3— кривая относительной спектральной чувствительности фотоумножителя.

в данных процессах участвуют радикалы $m \dot{O}H$ и $m H\dot{O}_2$, реакции которых могут дать возбужденный кислород и его димер ($\rm O_2$) $_2^*$.

Следует заметить, что концентрация комплекса $(O_2)_2^*$ должна быть очень низкой, поскольку, во-первых, для его образования нужна встреча д в у х в о з б у ж д е ни ы х молекул и, во-вторых, время жизни комплекса очень мало (для невозбужденного комплекса оно составляет всего 10^{-13} сек 38). Из этого следует, что с возбуждением и люминесценцией комплекса $(O_2)_2$ могут успешно конкурировать побочные реакции. В силу обеих причин свечение должно быть очень слабым, что и наблюдается на опыте.

ии. другие виды хемилюминесценции

§ 7. Биолюминесценция

' Протекание сложных химических (биохимических) процессов в живых организмах иногда сопровождается свечением.

Способностью люминесцировать обладают многие виды животных и растений: бактерии, грибы, радиолярии, губки, кораллы, гидры, морские черви, ракообразные, моллюски, улитки, сороконожки, насекомые, морские рыбы. Вместе с тем люминесцирующих видов нет среди высших растений, земноводных, пресмыкающихся, итиц и млекопитающих. За исключением нескольких видов, пресноводные организмы не люминесцируют, даже те из них, которые находятся в ближайшем родстве с самосветящимися видами, живущими в морской воде.

Исследования биолюминесценции в различных живых организмах уже полвека тому назад привели к заключению о том, что свечение возникает при окислении кислородом некоего вещества, названного люциферином, а реакция катализируется ферментом, названным люциферазой. Как люциферины, так и люциферазы оказались специфичными для разных светящихся организмов. Строение этих соединений не было установлено вплоть до самого последнего времени. Недавно 120, 137, 139 удалось выделить в чистом виде люциферии и люциферазу из желсз мушки Photinus pyralis, идентифицировать и химически синтезировать люциферии, имеющий следующую структуру:

$$\begin{array}{c|c} & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ &$$

В стадии, ответственной за свечение, люциферии окисляется молекулярным кислородом образуя оксилюциферии и воду:

Люцифераза представляет собой белковую молекулу, имеющую в своем составе более 1000 аминокислотных блоков. Необходимым для свечения компонентом является аденозинтрифосфат. Зависимость интенсивности свечения от концентрации аденозинтрифосфата служит основой метода, позволяющего измерять ничтожные количества $(10^{-10}-10^{-9}\ e/ma\ e^9)$ этого вещества — универсального поставщика энергии для биохимических процессов, идущих в живых организмах.

Удивительный результат был получен при измерении квантового выхода реакции. Оказалось, что в среднем излучается 0,88 фотона на одну окислившуюся молекулу люциферина 137. Такой высокий квантовый выход не наблюдался пока ни в одной хемилюминесцентной реакции. По-видимому, возбужденной частицей является окисленная молекула люциферина. До акта окисления она связывается в комплекс с ферментом и аденозинмонофосфатом; комплекс снижает вероятность дезактивации при столкновениях с окружающими молекулами.

Люциферин ракообразного Cypridina имеет следующую структуру 105, 140:

$$\begin{array}{c|c} CH = CH - \hat{N} & C - (CH_2)_3 - NH - C - NH_2. \\ \hline 0 = C & N & NH \\ CH_3 - CH - C_2H_5 & NH \end{array}$$

По мнению Мак-Элроя и Сэлиджера, способность люминесцировать является рудиментарным признаком, развившимся в ходе эволюции форм жизни на Земле ¹²⁰. Возможно, что первые появившиеся на Земле организмы были приспособлены к существованию в отсутствие кислорода. Когда в атмосфере Земли начал появляться кислород, он оказывал на организмы неблагоприятное, отравляющее действие. В ходе естественного отбора сохранялись те виды, которые выработали способность эффективно «уничтожать» попадающий в них молекулярный кислород, скажем, превращая его в воду. Выделяющаяся при этом энергия могла обеспечить возбуждение молекул и излучение света.

В начале двадцатых годов были опубликаны исследования А. Г. Гурвича и сго сотрудников ³⁶, ³⁷, в которых было обпаружено, что некоторые растительные и животные ткани излучают очень слабую радиацию в области 190—325 жжг. Удалось показать, что излучение вызывается митозом — клеточным делением. Более того, оказалось, что под влиянием излучения митоз в некоторых культурах тканей усиливается *).

^{*)} Недавно С. В. Конев 51 сообщил об ускорении деления клеток дрожжей под влиянием слабых потоков (10^5 фотонов/см 2 сек) ультрафиолетового света от ртутной лампы.

На этой основе были сделаны очень чувствительные биологические детекторы излучения, при помощи которых и проводилось исследование излучения, названного митогенстическим. Впоследствии оно было зарегистрировано и физическими детекторами, однако сигналы почти всегда были того же порядка, что и шумы.

В последнее время слабое свечение в видимой области обнаружено во многих

биологических системах, в том числе и живых тканях и органах 31, 41 *).

Исследования слабой хемилюминесценции систем, способных к фотохимическим реакциям (в частности, к фотосинтезу ²⁹), имеют большое значение для выяспения механизма фотосенсибилизированных и ферментативных реакций, запасания и миграции эпергии.

§ 8. Гетерогенная оксилюминесценция

В 1945 г. А. Н. Теренип и Л. А. Качур 66 обнаружили видимую люминесценцию нагретого порошка окиси магния при пропускании над ним воздуха, насыщенного парами органических веществ:

$$C_2H_5OH$$
, CH_3CHO , CH_3COOH , $(CH_3)_2CO$, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5CH_2OH$.

Было показано, что свечение представляет собой хемилюминесценцию, вызванную реакцией окисления органических веществ на поверхности окиси магния, которая играет роль катализатора. Эмиттерами служат высококонденсированные продукты окисления или их набор; возможно, что они возбуждаются вследствие передачи энергии с первичных продуктов окисления.

§ 9. Кандолюминесцепция

В 1925 г. Бонгёфер ⁸⁴ показал, что кристаллофосфоры люминесцируют под действием атомарного водорода. Впоследствии аналогичное свечение наблюдалось и при действии других свободных атомов и радикалов, в частности образующихся в пламенах. Явление, назвакчое кандолюминесценцией, вызывается рекомбинацией на поверхности люминофора свободных атомов и радикалов ³⁴, ¹³².

Следует заметить, что долгое время отсутствовали четкие представления о природе и механизме кандолюминесценции. Одни авторы сводили объяснение явления к окислительно-восстановительным процессам, другие вообще отрицали сверхравновесный характер свечения и объясняли экспериментальные факты оссобенностями чисто температурного излучения тел в условиях пламени. Только в последние годы благодаря работам В. А. Соколова и его сотрудников 30, 34 получены бесспорные экспериментальные доказательства рекомбинационного механизма явления.

В самое последнее время было принято во внимание, что кристаллофосфор является полупроводником и в то же время катализатором рекомбинации. Особенности явления были рассмотрены на основе представлений электронной теории хемосорбции и катализа, а теоретические следствия качественно подтверждены экспериментом ³⁰.

§ 10. Свечение при рекомбинации «замороженных» радикалов

В последние годы были найдены способы создания высоких концептраций активных свободных радикалов. Для этой цели используется либо осаждение на холодную поверхность продуктов электроразряда или фотолиза, либо фотолиз или радиолиз замороженных растворов или твердых веществ. При размораживании или растворении образцов радикалы реагируют друг с другом. При этом часто наблюдается свечение.

Так, вспышки желто-зеленого света возникают при размораживании облученных γ -лучами растворов ароматических соединений 94 , зеленовато-голубого — при нагревании продуктов взаимодействия атомов Н с $\,$ HN $_3$ или $\,$ N $_2$ H $_4$ $\,$ 125 . Образование возбужденного этилена показано при размораживании продуктов фотолиза диазометана $\,$ CH $_2$ N $_2$ $\,$ 99 .

Слабая хемилюминесцепция наблюдается при растворении облученных дезокси-

рибонуклеиновой кислоты 75, белка 61, 148 и полиметилмстакрилата 61.

От хемилюминесценции при рекомбинации «замороженных» радикалов пужно отличать другие виды люминесценции, возникающей при нагревании облученных образцов, например рекомбинацию электронов с дырками ⁵⁴.

^{*)} См. сб. «Биолюминесценция» (Симпознум 3—6 июня 1963 г.), М., изд во «Наука», 1965.

§ 11. Люминесценция при электролизе

В электрохимических реакциях первичные продукты окисления и восстановления, как правило, неустойчивы и крайне реакционноспособны. Поэтому порции энергии, выделяемые при реакциях между активными продуктами электролиза, могут быть достаточны для возбуждения видимой хемилюминесценции. Действительно, слабое свечение наблюдалось при электролизе этанола, уксусной кислоты, уксуснокислого калия ^{10, 73}, солей карбоновых кислот, ряда органических веществ, реактивов

Авторы работы ⁷⁴ проводили электролиз на электродах из платины 0.1 N-ного раствора NaOH, к которому дабавлялось 5·10⁻⁵ моль/л флуоресцеина или эозина. При компатной температуре, напряжении 10-30 в и постоянном токе в несколько миллиампер наблюдается интенсивная хемилюминесценция на аподе. Применение электролиза на переменном токе различной частоты позводило обнаружить дополнительные хемилюминесцирующие процессы и оценить время жизни активных анодных продуктов (порядка 1 $ce\kappa$).

§ 12. Сонолюминесценция

Известно, что кавитация (нарушение сплошности) некоторых жидкостей под действием ультразвука сопровождается слабым свечением. Механизм излучения (так называемой сонолюминесценции) пока не установлен окончательно. Наряду с теориями, предполагающими термическое возбуждение (при сжатии) или электроразряд, существуют указания на то, что это хемилюминесценция, которая возникает в реакциях, вызываемых ультразвуком 100, 102.

IV. ПРИМЕНЕНИЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

§ 13. Аналитические применения реакций с ярким свечением

Уже на раннем этапе исследования жидкофазной хемилюминеспенции были предложены разнообразные применения свечения люминола, люцигенина, лофина и т. п.

Выше отмечалось, что для свечения люминола необходимы перекись водорода и катализатор (например, медь). При уменьшении концентрации любого из указанных веществ ниже определенного предела интенсивность уменьшается, и это может служить основой количественного анализа данного соединения. Кроме того, можно определять и те соединения, которые реагируют с люминолом, с ${
m H_2O_2}$ или с катализатором. В частности, хемилюминесцентным методом могут быть определены такие соединения, как перекись водорода, хлорноватистокислый натрий, медь, ацетальдегид, глюкоза, витамин С, фенол, пирокатехин, резорцин, пирогаллол, анилин, нитроапилины, метиловитамин С, фенол, пирокатехин, резордин, пирогальов, аппил, питроапиливы, метиловый, этиловый спирты и т. д. 57a , 58 . Чувствительность метода к 100 может быть доведена до $^{10^{-7}}$ моль/л 118 . Чувствительность по отношению к металлам составляет $^{10^{-8}}$ — $^{10^{-6}}$, что превышает чувствительность радиоактивационного метода², ³. Обработка щелочных растворов люминола газами, содержащими груп-пы CN и PF (нервно-паралитическими ОВ), вызывает хемилюминесценцию. Интенсивность линейно зависит от их концентрации 98.

Успление хемилюминесценции люминола малыми количествами гемина было предложено применять в криминалистике для обнаружения следов крови на месте преступления ⁵².

Те вещества, хемилюминесценция которых резко зависит от рН среды, с успехом

служат индикаторами при количественном анализе титрованием 52, 576.

Таким образом, любое установленное эмпирически влияние любого реагента на интенсивность или свстовую сумму свечения может быть основой количественного метода анализа на данное вещество, даже если имеется мало данных о механизме хемилюминесценции. В работе 97 хемилюминесценция, возникающая при смешивании растворов люминола и щелочи, использовалась как метод решения гидродинамической задачи о границе струи жидкости, втекающей в другую жидкость.

§ 14. Получение кинетических характеристик реакций окисления

При окислении углеводородов возбужденные состояния возникают при рекомбинации радикалов, и интенсивность хемилюминесценции оказывается закономерно связанной с кинстикой реакции. На этой основе были созданы хемилюминесцентные методы измерения количественных характеристик реакций окисления *).

^{*)} Эти методы подробно рассмотрены в обзоре ⁵⁶.

Так, например, по «кислородному спаду» хемилюминесценции (см. § 5 и рис. 7) удается измерить абсолютную скорость окисления, концептрацию кислорода в жидкости и газе, соотношения элементарных констант $k_3/\sqrt{k_6}$ и $k_2/\sqrt{k_4}$, скорость инициирования $^{12-14}$, 18 . Из измерений интенсивности хемилюминесценции были получены относительные 12 и абсолютные 46 , 47 значения констант, характеризующих активность ингибиторов, а также новые данные о механизме распада азосоединений 18 и гидроперекисей $^{42-44}$. По температурному ходу интенсивности возможно быстрое определение

энергии активации ^{10, 73}, а по кинетическим кривым — получение абсолютных констант рекомбина-

ции радикалов ²⁸.

Возможность получения ценной количественной информации показывает, что хемплюминесценция может служить эффективным физическим методом исследования кинет аки реакции.

Величиной, измеряемой в опытах, является интенсивность света. Поэтому химическая часть установки очень проста и состоит из термостата и сосуда с термостатирующей рубашкой. Интенсивность непрерывно и автоматически записывается стандартными приборами. С этими особенностями метода связаны высокая производительность, точность и надежность получаемых результатов. Повышенная точность (1—2%) достигается в тех методах, где измеряется не интенсивность свечения, а время от начала реакции до особой точки на кинетической

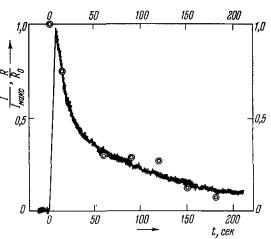


Рис. 14. Спадание интенсивности хемилюминесценции (кривая) и сигнала ЭПР (точки) во времени после растворения облученного полиметилметакрилата в дихлорэтане ⁶¹.

кривой интенсивности (например, «кислородные спады»). Измерения не вносят никаких изменений в химическую систему. Чувствительность хемилюминесцентных методов может быть повышена введением активаторов.

Хемилюминесцентные методы имеют особое значение для исследования механизма самой хемилюминесценции. При изучении хемилюминесценции (интенсивности, спектра, их изменения во времени) очень важно вести параллельный контроль скорости реакции (т. е. скорости возбуждения). Это удобно дать с помощью хемилюминесцентных методов, так как при этом отпадает необходимость проведения отдельных опытов на химических установках и, следовательно, не встает вопрос об идентичности условий опытов.

В радикальных реакциях хемилюминесценция связана с рекомбинацией свободных радикальных реакциях хемилюминесцентым методы с другим физическим методом регистрации свободно-радикальных состояний — электронным парамагнитным разонансом. Нетрудно видеть, что эти методы дополняют друг друга. Успешному применению хемилюминесцентных методов способствует высокая с к о р о с т ь г и б е л и радикалов, т. е. их высокая реакционная способность. Успешному применению метода ЭПР способствует высокая стационарная к о и ц е н т р а ц и я радикалов, т. е. их химическая стабильность. По мере повышения чувствительности обоих методов ситуация будет становиться все менее альтернативной, и их одновременное применение, надо полагать, позволит получать интересные результаты. Первым примером этого рода служит работа 61, в которой обнаружено слабое свечение при растворении облученного белка и полиметилметакрилата. Кинстика спадания интенсивности совпадала с кинстикой убыли свободных радикалов, измеренной на ЭПР-спектрометре (рис. 14). Обоими методами были получены важные дапные о защитном действии ингибиторов на изучавшуюся систему (модель для исследования лучевого поражения).

§ 15. Изучение свойств возбужденных молекул

Судьба возбужденных молекул не должна зависеть от способа возбуждения. Вместе с тем каждый способ имеет свои особенности, что может затруднять интерпретацию результатов. Поэтому при исследовании возбужденных состояний целесообразно привлечение и других методов возбуждения. Если в конкретной реакции идентифи-

цирован возбужденный продукт, то в этом случае позволительно говорить о хемилюминесценции как о методе получения данной возбужденной частицы и исследования ее свойств.

Химическое возбуждение широко используется применительно к газофазным системам 32 , 33 . Только этим способом и удается получить спектры устойчивых физически, но химически нестабильных частиц (например, C_2 , HCO, ClO, JF и т. п.), поскольку они могут быть накоплены в заметных количествах только в условиях интенсивно идущей химической реакции.

В жидкофазных реакциях этот метод до последнего времени не применяли. В качестве первого примера в работах ¹⁵, ¹⁶, ²² рассмотрен межмолекулярный перенос энергии с триплетного уровня кетонов, образующихся при окислении углеводородов, на синг-

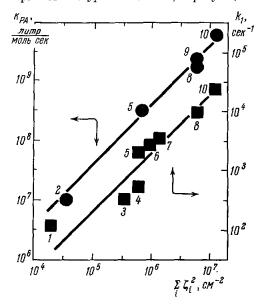


Рис. 15. Влияние замещения на константы $k_{\rm PA}$ и k_1 . $k_{\rm PA}$ взято из опытов по окислению циклогексана при 50° в бензоле ²², k_1 — из работы ¹⁰⁷.

I— антрацен (A); 2-9,10-дифенил-A; 3-1-хлор-A; 4-1,5-дихлор-A; 5-9,10-дихлор-A; 6-2,9,10-трихлор-A; 7-1, 5, 9, 10-тетрахлор-A; 8-9-бром-A; 9-9-бром, 10-фенил-A; 10-9, 10-дибром-A.

летный (флуоресцентный) уровень активаторов — производных антрацена. Сам факт переноса был доказан спектрально (см. рис. 8), а по зависимости интенсивности активированной хемилюминесценции от копцентрации активатора (см. уравнение (11)) были получены относительные и абсолютные константы скорости переноса энергии k_{PA} .

Для антрацена, алкил- и фенилантраценов константы $k_{\rm PA}$ не превышают $10^7~n/моль\cdot ce\kappa$, но возрастают на 1-3 порядка при введении в молскулу тяжелых атомов — хлора и брома. Так, для дибромантрацена $k_{\rm PA} \approx 10^9~n/моль\cdot ce\kappa$, что всего на полтора-два порядка ниже числа столкновений, рассчитываемого по формулам теории диффузии.

Перенос энергии при соприкосновении электронных оболочек молекул теоретически рассмотрен Декстером 95 (см. также 40). Из области перекрытия возбужденный электрон донора может перейти к акцептору, а невозбужденный электрон акцептора — к донору. Вероятность переноса отлична от нуля только в том случае, если мультиплетность возбужденных состояний донора и акцептора одинакова и мультиплетность нормальных состояний одинакова. Нетрудно видеть, что это правило отбора не выполняется в рассматриваемом случае, так как возбужденное состояние донора триплетное, а акцеп-

тора — синглетное. Поэтому константа переноса энергии $k_{\rm PA}$ мала (порядка 10^7 л/моль сек) в случае антрацена и его алкил- и фенилироизводных.

Введение в акцептор галогенов усиливает взаимодействие спинового и орбитального магнитных моментов электронов, и это приводит к «смешению» триплетных и синглетных состояний. Теперь перенос энсргии становится разрешенным, и тем в большей степени, чем больше примесь триплета к синглету. Константа $k_{ extsf{PA}}$ возрастает. Для количественных оценов спин-орбитальных эффектов часто достаточно хорошим является приближение, в котором используются константы спин-орбитальной связи изолированных атомов 119, что в известном смысле эквивалентно введению грубой модели молекулы как системы, в которой отдельные атомы независимо влияют на возбужденный электроп. Вклад каждого атома может быть аппроксимирован величиной ξ_i^2 , где ζ_i — радиальная часть матричного элемента оператора спин-орбитального взаимодействия для изолированного атома — величина, хорошо известная из атомных спектров. В рамках принятой модели можно ожидать, что константа $k_{ ext{PA}}$ пропорциональна сумме величии ζ_i^2 для всех атомов, входящих в молекулу (наибольший вклад при этом дают тяжелые атомы, так как $\zeta_{\rm C}=\zeta_{\rm H}=28~{\rm cm^{-1}},~\zeta_{\rm Cl}=587~{\rm cm^{-1}},~\zeta_{\rm Br}=2460~{\rm cm^{-1}})$. Действительно, это наблюдается на опыте (рис. 15). Примечательно, что при введении галогенов увеличивается и всроятность внутримолекулярного безызлучательного триплет-синглетного перехода k_1^{-107} , причем в той же степени, в какой увеличивается константа межмолекулярного перехода. Объясняется это тем, что одновременно с появлением примеси триплетного характера к синглетному состоянию возникает примерно такая же примесь синглетного характера к триплетному состоянию и интеркомбинациопный запрет ослаб-

ляется для обоих нереходов.

Таким образом, в рассматриваемом случае происходит в модифицированном виде триплет-триплетный перснос энергии — явление, впервые наблюдавшееся А. П. Терениным и В. Л. Ермолаевым ⁶⁸ в твердых растворах. В жидкостях триплет-триплетный перснос осуществляется с константами, равными диффузионным ⁸², ¹²⁹, ¹³³, что согласуется с количественными закономерностями активированной хемилюминесценции.

Приведенный пример показывает перспективность применения хемилюминесцен-

ции реакций с изученным механизмом для изучения возбужденных состояний.

Хемилюминесцентный метод обладает следующими достоинствами: 1) возбуждение равномерно по объему; 2) отсутствует фон источника возбуждения, и можно регистрировать излучение с очень низкими выходами; 3) действующае порции энергии невелики (2—4 εв); 4) поглощательная способность других компонентов не играет роли и не затрудняет возбуждения; 5) не возбуждаются хорошо люминесцирующие компоненты (они могут быть возбуждены только за счет передачи энергии); 6) возбуждение происходит «темновым» путем; поэтому не действуют обычные правила отбора и возможно эффективное заселение «запрещенных» уровней. В частности, при фотовозбуждении было бы очень трудно, если вообще возможно, исследовать передачу энергии с плохо люминесцирующего донора (кетон) на хорошо люминесцирующий активатор: при этом обязательно возбуждался бы не только кетон, но и антрацеи, поскольку они поглощают в одной и той же области спектра. В случае активированной хемилюминесцепции возбужденные состояния образовывались химическим, темновым путем и хорошо люминесцирующие компоненты могли возбуждаться только вследствие переноса энергии, который и изучался в работе ²².

Очевидным недостатком метода является его специфичность — далеко не всякое соединение можно синтезировать так, чтобы в реакции синтеза оно получилось в возбужденном состоянии. Другими особенностями метода, которые могут сказываться пежелательным образом, являются необходимость присутствия определенных реаген-

тов и низкая яркость свечения.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный выше материал показывает, что исследования хемилюминесценции уже сейчас составляют довольно широкую, интересную и быстро развивающуюся область науки на стыке физики и химии. Явление хемилюминесценции характеризуется рядом общих закономерностей, присущих любой реакции (см. § 1). С другой стороны, хемилюминесценция — очень специфичное явление и преобразование химической эпергии в световую может идти различными путями в разных реакциях. Более того, в одной и той же реакции может возбуждаться не один продукт, а несколько продуктов, они могут излучать либо в одной и той же, либо в разных спектральных областях. Сама природа возбуждающей реакции может быть разной в различных химических системах.

Эти обстоятельства не всегда учитываются в рабстах по хемилюминесценции. Некоторые авторы, например, развивают представления о радикальном характере хемилюминесцентных реакций 87, 154. Более того, существование свечения предлагают рассматривать как доказательство участия радикалов в реакции 83, 130, причем настаивают даже на том, что хемилюминесценция в коротковолновой (синей и короче) области может быть результатом только реакций с участием двух свободных радикалов 87. Действительно, эффективное преобразование химической энергии в излучение болсе вероятно и должно встречаться чаще при рекомбинации радикалов. Тем не менее было бы неправильно отрицать возможность возбуждения и в других реакциях, отличных от рекомбинации. Например, яркие вспышки наблюдались при внуске молекулярного фтора в струю Н2 или СН₄ 45. В этих реакциях имеются элементарные акты

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} + \mathrm{F}_2 \longrightarrow \mathrm{HF} + \mathrm{F} + 100 \ \text{kran/moad}, \\ \mathrm{CH}_3 + \mathrm{F}_2 \longrightarrow \mathrm{CH}_3 \mathrm{F} + \mathrm{F} + 70 \ \text{kran/moad}. \end{array}$$

Опи достаточно экзотермичны, по включают один свободный радикал в качестве исходпого реагента.

С нашей точки зрения, существуют лишь два условия, необходимые для появления хемилюминесценции:

а) реакция должна быть достаточно экзотермичной (закон сохранения энергии); б) продукт должен иметь подходящий уровень энергии, излучение с которого происходит с достаточной вероятностью.

Носителем возбуждения в растворах является электронное состояние, поскольку в жидкости колебательное возбуждение быстро теряется. Структура спектра опреде-

ляется люминесцентными свойствами возбужденного состояния, а не порцией выцелившейся энергии (последняя, разумеется, должна соответствовать испускаемому кванту света).

В тех случаях, когда у продуктов экзотермической реакции имеется триплетный уровень, его возбуждению, несомненно, благоприятствует то, что у большинства модекул он расположен ниже и требует меньше энергии, чем возбужденный синглетный уровень. Вопрос о мультиплетности возбужденной частицы иногда может быть однозначно решен на основе правила сохранения суммарного спина системы (правила Вигнера). Однако, применяя правило Вигнера, нужно иметь в виду, что оно приложимо к элементарному акту, а не к брутто-реакции.

Например, если реакция между насыщенными молекулами А и В идет в один элементарный акт, то оба продукта К и М должны получаться либо в синглетном, либо в триплетном состоянии (комбинации І и ІІ):

Если же реакция протекает радикальным путем, то возможны и другие комбинации (III и IV). Ввиду сказанного представляются преждевременными выводы относительно триплетной природы возбужденных состояний при окислении люминола 154 и хлористого оксалила 91.

Реакция может идти и с нарушением правила Вигнера, поскольку оно не является очень строгим. В этом случае процесс возбуждения должен иметь низкую вероятность (низкий выход). И обратно: если на опыте получен высокий выход хемилюминесценции, то трудно ожидать, что элементарный акт возбуждения идет с изменением мультиплетности. Вот почему при исследовании механизма хемилюминесценции важно правильно измерять квантовый выход свечения. В этой связи следует подчеркнуть следующее.

- 1. При определении выхода хемилюминесценции интенсивность свечения нужно относить не к скорости брутто-реакции, а к скорости образования того продукта, который служит эмиттером.
- 2. Процесс хемилюминесценции протекает в две стадии, и соответственно общий выход свечения зависит от выхода возбуждения $\eta_{\mathbf{p}}^{\mathsf{Bo86}}$ и выхода излучения $\eta_{\mathbf{p}}$. Эти величины имеют совершенно различный физический смысл и по-разному зависят от структуры молекулы, среды, условий опыта и т. д.

Большинство хемилюминесцентных реакций суть реакции окисления. Связано это, вероятно, с тем, что продукты окислительных реакций (кетоны, альдегиды, О2) имеют пизко расположенные уровни энергии, которые могут сравнительно эффективно заселяться в реакции (т. е. сравнительно велик выход $\eta_{\mathbf{p}}^{\mathrm{Bo36}}$); кроме того, кислородсодержащие соединения относительно хорошо люминесцируют в видимой области спектра (т. е. сравнительно велик выход η_P).

Институт химической физики AH CCCP

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бабко, Ж. неорг. хим. 7 (3), 454 (1962). 2. А. К. Бабко, Н. М. Луковская, Укр. хим. ж. 27 (4), 519 (1961); 28 (7), 861 (1962); 28 (8), 968 (1962); 30 (4), 388 (1964); 30 (5), 508 (1964). 3. А. К. Бабко, всб. «Биолюминесценция» (Симмозуму 3—6 июня 1963 г., Тезисы

докладов), Моск. общ. пенытателей природы, М., 1963. 4. И. В. Березмн, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Окисление циклогексана, М., Изд-во МГУ, 1962.

5. С. И. Вавилов, Сочинения, М., Изд-во АП СССР: а) т. II, 1952, стр. 191; 6) т. IV, 1956, стр. 456. 6. Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР 124 (6), 1258 (1959).

- 7. Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляппнтох, ДАН СССР
- 125 (1), 106 (1959). Р. Ф. Васильев, Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, О. И. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, в сб. «Физические проблемы спектроскопии», Материалы XIII совещания (Ленинград, 4—12 июля 1960 г.), т. I, М., Пзд-во АН СССР, 1962,
- стр. 320. Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Ж.фаз. хим. **35** (2), 461 (1961).
- 10. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, В. Я. Щляпинтох, Труды по химип и хим. технологин, № 1, стр. 44, Горыкий, 1961.
- 11. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, ДАН СССР 142 (3), 615 (1962).
- 12. Р. Ф. Васильев, ДАН СССР 144 (1), 143 (1962). 13. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, Nature 194 (No. 4835), 1276
- 14. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, ДАН СССР 145 (6), 1301 (1962).
- 15. Р. Ф. Васильев, Nature 196 (No. 4855), 668 (1962).
- 16. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, А. С. Черкасов, ДАН СССР 149 (1), 124 (1963).
- 17. Р. Ф. Васильев, Т. Н. Жучкова, С. М. II етухов, Опт.-механ. пром., № 3, 2 (1963).
- 18. Р. Ф. В асильев, Кинетика и катализ 6 (6), 990 (1965). 19. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, Изв. АН СССР, сер. физ., 27 (6), 729 (1963).
- 20. Р. Ф. Васильев, Изв. АН СССР, сер. хим., № 7 , 1191 (1963).

- 21. Р. Ф. Васильев, И.Ф. Русина, ДАН СССР 153 (5), 1101 (1963).
 22. Р. Ф. Васильев, И.Ф. Русина, ДАН СССР 153 (5), 1101 (1963).
 22. Р. Ф. Васильев, Nature 200, 773 (1963).
 23. Р. Ф. Васильев, всб. «Биолюминесценция» (Симнознум 3—6 июня 1963 г.),
 М., изд-во «Наука», 1965, стр. 170.

- 24. Р. Ф. Васильев, И. Ф. Русина, ДАП СССР 156 (6), 1402 (1964). 25. Р. Ф. Васильев, Опт. и спектр. 18 (2), 236; (3), 415 (1965). 26. Р. Ф. Васильев, И. Ф. Русина, Изв. АН СССР, сер. хим., 28 (9), 1728 (1964)
- 27. А. А. Вичутинский, Ж. физ. хим. 38 (6), 1668 (1964).
- 28. А. А. Вичутинский, ДАН СССР 157 (1), 150 (1964). 29. Ю. А. Владимиров, Ф. Ф. Литвин, Биофизика 4, 601 (1959).
- 30. Ф. Ф. Волькенштейн, А. А. Горбань, В. А. Соколов, Кинетика и катализ 4 (1), 24 (1963).
- 31. Р. А. Гасанов, Т. Г. Мамедов, Б. Н. Тарусов, ДАН СССР 150, 912 (1963).
- 32. А. Гейдон, Спектроскопия пламен, М., ИЛ, 1959.
- 33. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, М., ИЛ, 1949.
- 34. А. Н. Горбань, В. А. Соколов, Опт. и спектр. 7, 259 (1959); Изв. АИ СССР, сер. физ., 25, 424 (1961).
 35. А. А. Грийберг, ЖРФХО 52, 151 (1920).
 36. А. Г. Гурвич, Л. Д. Гурвич, Митогенетическое излучение, М., 1945.
 37. А. Г. Гурвич, Изв. АН СССР, сер. физ., 9 (4/5), 335 (1945).
 38. В. И. Дианов-Клоков, Опт. и спектр. 16 (3), 409 (1964).

- 39. В. Л. Ермолаев, Опт. и спектр. 1, 523 (1956).
- 40. В. Л. Ермолаев, УФН 80, 3 (1963).
- 41. А. И. Журавлев, А. И. Йоливода, Б. Н. Тарусов, Радпобиология 1, 321 (1961).
- 42. И. В. Захаров, В. Я. Шляпинтох, Кинетика и катализ 2 (2), 165 (1961).
- 43. И. В. Захаров, В. Я. Шляпинтох, Кинетика и катализ 4 (4), (1963)
- 44. Й. В. Захаров, В. Я. Шляпинтох, ДАП СССР 150 (5), 1069 (1963).

- И. В. Захаров, В. И. Шлянинтох, ДАП СССР 130 (3), 1069 (1963).
 Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова, Л. Ю. Русин, А. М. Чай-кин, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ 4 (4), 563 (1963).
 О. Н. Карпухин, В. Я. Шлянинтох, Н. В. Золотова, З. Г. Козлова, И. Ф. Русина, Ж. физ. хим. 37, 1636 (1963).
 О. Н. Карпухин, В. Я. Шлянинтох, И. Ф. Русина, Н. В. Золотова, Ж. аналит. хим. 18 (8), 1021 (1963).

- 48. А. В. Карякин, Опт. и спектр. 7, 123 (1959). 49. В. Н. Кондратьев, Усп. хим. 12 (4), 308 (1943). 50. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, М., Изд-во АН CCCP, 1958.

51. С. В. Конев, в сб. «Биолюминесценция» (Симпозиум 3—6 июня 1963 г.), М., изд-во «Наука», 1965, стр. 181.

52. Люмпнесцентный анализ, М., Физматгиз, 1961.

- 53. Г. Б. Мелузова, Ж. физ. хим. 38 (3), 593 (1964). 54. В. Г. Никольский, М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 955 (1963). 55. Р. Одюбер, Усп. хим. 7 (12), 1858 (1938). 56. В. И. Паписова, В. Я. Шляпинтох, Р. Ф. Васильев, Усп. хим. 34

- (8), 1416 (1965).
- 57a) А. А. Пономаренко, ДАН СССР **102**, 539 (1955); б) А. А. Пономаренко, Н. А. Маркарьян, А. И. Комлев, ДАН СССР 89, 1061 (1953). 58. А. А. Пономаренко, Л. М. Амелина, Ж. аналит. хим. 18 (10), 1244
- (1963)

59. А. И. Портнов, Ж. общ. хим. 6, 625 (1936).

- 60. С. Рид, Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, М., ИЛ., **1**960.
- 61. И. И. Сапежинский, Ю. В. Силасв, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР **151** (3), 584 (1963).

62. Б. Я. Свешпиков, Изв. АП СССР, сер. физ., 9 (5), 341 (1945). 63. Б. Я. Свешпиков, Природа, № 2, 15 (1941). 64. Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Минск, Изд-во АН ECCP, 1955.

65. А. Н. Теренин, Acta phys.-chim. URSS 18, 210 (1943)

- Терении, Л. А. Качур, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 271 66. A. H.
- (1945). 67. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947. 68. А. Н. Терепин, В. Л. Ермолаев, ДАН СССР 85, 547 (1952). 69. Л. А. Тумерман, И. Б. Федорович, всб. «Биолюминесценция» (Симпо-

- зиум 3-6 июня 1963 г., Тезисы докладов), Моск. общ. испытателей природы,
- М., 1963.
 70. А. С. Черкасов, В. А. Молчанов, Т. М. Вембер, К. Г. Волдай-кина, ДАН СССР 109 (2), 292 (1956).
 71. В. Я. Шляпинтох, Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И.В. Захаров, в сб. «Физические проблемы спектроскопии», Материалы XIII совещания (Ленинград, 4—12 июля 1960 г.), т. І, М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 317.

72. В. Я. Шляпинтох, Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, Авторское свидетельство № 127779, Бюлл. изобрет. № 8 (1960).
73. В. Я. Шляпинтох, Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, Л. М. Пост-

- ников, Л. А. Кибалко, J. Chim. Phys. 57 (11/12), 1113 (1960). 74. В. Я. Шляппнтох, Л. М. Постпиков, О. Н. Карпухин, А. Я. В е-
- ретильный, Ж. физ. хим. 37, 2374 (1963). 75. Н. М. Эмануэль, К. Е. Круглякова, А. А. Вичутинский, Р. Ф. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1143 (1963).

76. G. Ahnström, Acta Chem. Scand. 15, 463 (1961).

77. II. O. Albrecht, Zs. phys. Chem. 136, 321 (1928). 78. S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo, H. Witzke, J. Chem. Phys. 40 (6), 1769 (1964).

79. G. Ashby, J. Polymer Sci. 50, 99 (1961).

- 80. R. Audubert, Trans. Faraday Soc. 35, 197. (1939).
 81. R. Audubert, R. Lévy, Compt. rend. 200, 1634 (1935).
 82. H. L. J. Bäckström, K. Sandros, Acta Chem. Scand. 12, 823 (1958); 14, 48 (1960).
- 83. H. Behrens, J. R. Totter, G. E. Philbrook, Nature 199 (Nº 4893), 595 (1963)

- 84. K. F. Bonhöffer, Zs. phys. Chem. 116, 391 (1925).
 85. E. J. Bowen, R. A. Lloyd, Proc. Roy. Soc. A275, 465 (1963).
 86. E. J. Bowen, R. A. Lloyd, Proc. Chem. Soc. 305 (1963).
 87. T. Bremer, Bull. Soc. Chim. Belg. 62, 569 (1953).
 88. T. Bremer, H. Friedmann, Bull. Soc. Chim. Belg. 63, 415 (1954).
 89. H. P. Broida, M. Peyron, J. Chem. Phys. 32 (4), 1068 (1960).
 90. R. J. Browne, E. A. Ogryzlo, Proc. Chem. Soc. 117 (1964).
 94. E. Chandross Tetrahedron Letts, No. 12, 761 (1963).

- 91. E. Chandross, Tetrahedron Letts. No. 12, 761 (1963). 92. J. K. Cashion, J. C. Polanyi, Proc. Roy. Soc. A258, 529 (1960). 93. P. E. Charters, B. N. Khare, J. C. Polanyi, Nature 193, 367
- 94. H. T. Chilton, G. Porter, J. Phys. Chem. 63 (6), 904 (1959). 95. D. L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953).

- 96. H. D. K. Drew, F. H. Pearman, J. Chem. Soc., 586 (1937). 97. A. Friedman, J. Appl. Phys. 27, 417 (1956). 98. J. Goldenson, Anal. Chem. 29 (6), 877 (1958). 99. T. Goldfarb, G. Pimentell, J. Chem. Phys. 33 (1), 4105 (1960).

- 100. V. Griffing, D. Sette, J. Chem. Phys. 23, 503 (1955).
 101. J. S. Griffith, J. Chem. Phys. 40 (10), 2899 (1964).
 102. E. N. Harvey, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2392 (1939).
 103. E. N. Harvey, History of Luminescence, Philadelphia, 1957.

- 104. T. Hayashi, K. Maeda, Bull. Chem. Soc. Japan 35 (12), 2057 (1962). 105. Y. Hirata, O. Shimomura, S. Eguchi, Tetrahedron Letts. No. 5, 4
- 106. M. Höfert, Versuche über strahleninduzierte Chemilumineszenz, Dissertation

- 100. M. Holert, versuche uper strahleninduzierte Chemilumineszenz, Dissertation (Inst. für Strahlenschutzforschung, München, 1964); Biophysik 2, 166 (1965).
 107. M. Z. Hoffman, G. Porter, Proc. Roy. Soc. A268, 46 (1962).
 108. H. Holden, K. Kutschke, Canad. J. Chem. 39, 1552 (1961).
 109. H. Kautsky, O. Neizke, Zs. Phys. 31, 60 (1925).
 110. F. Kenny, R. B. Kurtz, A. C. Vandenoever, C. J. Sanders, C. A. Novarro, L. E. Menzel, R. Kukla, K. M. McKenna, Anal. Chem. 36 (3), 529 (1964).
 111. A. U. Khan, M. Kasha, J. Chem. Phys. 39 (8), 2105 (1963).
 112. B. Klarner, B. Prudhomme, Compt. 256 (23) 4894 (1963).
- 112. B. Klarner, R. Prudhomme, Compt. rend. 256 (23), 4891 (1963).

- 113. H. V. Knorr, V. M. Albers, Phys. Rev. 61, 730 (1942). 114. T. Kuwana, B. Epstein, E. T. Seo, J. Phys. Chem. 67 (10), 2243 (1963). 115. K. J. Laidler, The Chemical Kinetics of Excited States, Oxford, Clarendon Press, 1955.
- 116. H. Linschitz, Symposium on Light and Life, Baltimore, John Hopkins Press, 1961, 173. 117. II. Linschitz, E. W. Abrahamson, Nature 172, 909 (1953). 118. W. Mayneord, W. Anderson, H. Evans, D. Rosen, Rad. Res. 3,
- 379 (1955). 119. D. S. M.c.C.I.u.r.e, J. Chem. Phys. 17, 905 (1949).
- 120. W. D. Mc Elroy, H. H. Seliger, Sci. American 207 (6), 2 (1962). 121. V. Miculičič, K. Weber, Croat. Chem. Acta 32, 157 (1960).

- 122. R. W. Nicholls, J. Phys. Chem. 64 (11), 1760 (1960). 123. R. Nilsson, Acta Chem. Scand. 18 (2), 389 (1964). 124. H. B. Palmer, W. J. Miller, J. Chem. Phys. 38 (1), 278 (1963).
- 125. G. Pannetier, Bull. Soc. chim. France, No. 10, 1690 (1959).
- 126. G. E. Philbrook, M. A. Maxwell, Tetrahedron Letts. No. 19, 1111 (1964).
- 127. J. C. Polanyi, J. Chem. Phys. 31 (5), 1338 (1959).

- 128. J. C. Polanyi, S. D. Rosner, J. Chem. Phys. 38 (4), 1028 (1963). 129. G. Porter, M. R. Wright, Disc. Faraday Soc. No. 27, 18 (1959). 130. H. H. Rostorfer, M. J. Cormier, Arch. Biochem. Biophys. 71, 235
- 131. G. R u s s e l l, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3871 (1957)
- 132. K. M. Sancier, W. J. Fredericks, H. Wise, J. Chem. Phys. 30, 4355 (1959).
- 133. K. Sandros, H. L. J. Bäckström, Acta Chem. Scand. 16, 958 (1962). 134. M. P. Schard, C. A. Russell, J. Appl. Polymer Sci. 8 (2), 985, 997 (1964).
- 135. H. H. Seliger, Anal. Biochem. 1, 60 (1960)
- 136. H. H. Seliger, J. Chem. Phys. 40 (10), 3133 (1964). 137. H. H. Seliger, W. D. McElroy, Arch. Biochem. Biophys. 88, 136 (1960).
- 138. H. H. Seliger, Symposium on Light and Life, Baltimore, John Hopkins Press, 1961, 200.
- 139. II. H. Seliger, W. D. McElroy, Science **138** (No. 3541), 683 (1962). 140. O. Shimomura, T. Goto, Y. Hirata, Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 929 (1957).
- 141. A. Spruit Van Der Burg, Rec. trav. chim. 69, 1536 (1950).
- 142. J. Stauff, G. Rümmler, Zs. phys. Chem. (BRD) 34, 67 (1962).
- 143. J. Stauff, H. Schmidkunz, Zs. phys. Chem. (BRD) 35, 295 (1962), 144. J. Stauff, H. Schmidkunz, G. Hartmann, Nature 198, No. 4877, 281 (1963).
- 145. J. Stauff, H. Schmidkunz, Zs. phys. Chem. (BRD) 36, 61 (1963). 146. J. Stauff, H. J. Huster, F. Lohmann, H. Schmidkunz, Zs. phys. Chem. (BRD) 40 (1/2), 64 (1964).
- 147. J. Stauff, F. Lohmann, Zs. phys. Chem. (BRD) 40 (1/2), 123 (1964). 148. J. Stauff, H. Wolf, Zs. Naturforsch. 19b (2), 87 (1964).

- F. H. Stross, G. E. K. Branch, J. Org. Chem. 3, 385 (1938).
 B. Tamamushi, Naturwiss. 28 (41), 722 (1940).
 M. Trautz, P. P. Schorigin, Zs. wiss. Photogr. 3, 121 (1905).
 M. Trautz, Zs. phys. Chem. 53, 1 (1905).
 K. Weber, Chem. Ber. 75, 565 (1942).
 E. H. White, Symposium on Light and Life, Baltimore, John Hopkins Press, 1961, 183.
 E. H. White, O. Zafiriou, H. H. Kägi, J. H. M. Hill, J. Amer. Chem. Soc. 86 (5), 940 (1964).
 E. H. White, M. M. Bursey, J. Amer. Chem. Soc. 86 (5), 941 (1964).
 F. Wilkinson, J. T. Dubois, J. Chem. Phys. 39 (2), 377 (1963).
 C. N. Zellner, G. Dougherty, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2580 (1937).