

МАЛЬЦЕВ Дмитрий Валентинович

**ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА И ЕГО
ДИМОЛЯ ($^1\text{O}_2$)₂ В РЕАКЦИЯХ ПЕРОКСИДОВ.
ВЛИЯНИЕ 1,4-ДИАЗОБИЦИКЛО [2,2,2]ОКТАНА
НА ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ($^1\text{O}_2$)₂**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа – 2007

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН.

Научный руководитель: кандидат химических наук

Казаков Д.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор

Фурлей И.И.

доктор химических наук,
доцент

Зимин Ю.С.

Ведущая организация: **Институт биохимической физики
им. Эмануэля РАН**

Защита состоится "21" сентября 2007 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71, зал заседаний. Телефакс: (3472) 35 56 77. E-mail: chemorg@anrb.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан "21" августа 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Ф.А. Валеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Неослабевающий интерес к хемилюминесценции (ХЛ) синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) обусловлен как важной ролью $^1\text{O}_2$ в механизмах генерации света в химических и биохимических реакциях, так и разнообразным практическим применением. К настоящему времени свойства синглетного кислорода – эмиттера в ИК области спектра - изучены достаточно полно. Однако химия и ХЛ димоля ($^1\text{O}_2$)₂, представляющего собой комплекс из двух возбуждённых молекул и излучающего в видимой спектральной области, исследована крайне слабо. До сих пор не ясно: образуется ли димоль во всех реакциях, сопровождающихся генерацией синглетного кислорода, зависит ли ХЛ димоля от растворителя и источника синглетного кислорода – пероксида, меняется ли в зависимости от строения пероксида вероятность излучательных переходов при 630 и 700 нм.

Кроме того, одной из интригующих проблем химии димоля синглетного кислорода является вопрос о влиянии циклических diazocompounds, в частности 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane (DABCO), на излучательные свойства ($^1\text{O}_2$)₂. Известно, что DABCO усиливает ХЛ димоля $^1\text{O}_2$, генерируемого при распаде эндопероксида динатрий-3,3'-(1,4-нафтилиден)дипропионата, а также в реакции гипохлорита ClO^- с H_2O_2 в воде. Несмотря на то, что такое необычно усиление было установлено только для водных растворов и только для вышеупомянутых реакций, DABCO часто использовался в качестве теста на присутствие $^1\text{O}_2$ и ($^1\text{O}_2$)₂ в химических и биохимических системах. Однако остается невыясненным, является ли этот эффект специфичным только для $\text{ClO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$ и разложения водорастворимого эндопероксида, или же это общее явление для всех реакций пероксидов с участием ($^1\text{O}_2$)₂, а также наблюдается ли он в органических растворителях или характерен только для водной среды.

Поскольку димоль синглетного кислорода часто привлекается для объяснения свечения, возникающего в био- и химических реакциях, исследование ХЛ с его участием позволит более глубоко продвинуться в понимании механизмов хемилюминесцентных процессов в этих системах.

Результаты, изложенные в диссертации, являются частью исследований, проводимых в ИОХ УНЦ РАН по теме: «Электронно-возбужденные состояния в реакциях диоксиранов, диоксетанов и других сильных окислителей (в их числе фториды и оксиды ксенона)» (номер государственной регистрации 01.20.0013593). Работа выполнялась при поддержке РФФИ (проект No 05-03-32663а), гранта Президента РФ на поддержку молодых учёных и ведущих научных школ (НШ-591.2003.3 и 5486.2006.3), программы Отделения химии и наук о материалах «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» (1-ОХНМ), а также аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки Российской Федерации «Развитие научного потенциала высшей школы (2006 – 2008 годы)», код проекта РНП 2.2.1.1.6332.

Цель работы. Исследование роли димоля $^1\text{O}_2$ в хемилюминесценции, возникающей в различных реакциях пероксидов, приводящих к образованию синглетного кислорода.

Научная новизна и практическая значимость. Установлено, что катализированный ацетоном распад KHSO_5 , реакция H_2O_2 с молибдат-ионом, N-хлорсукцинимидом и N-бромсукцинимидом, а также индуцированное третичными аминами разложение диметилдиоксирана и термический распад эндопероксида 1,4-диметилнафталина в растворе сопровождается ХЛ в видимой области спектра, эмиттером которой при $\lambda_{\text{макс}} = 630$ и 700 нм является димоль синглетного кислорода. Обнаружена ХЛ синглетного кислорода и его димоля при разложении эндопероксида 1,4-диметилнафталина на поверхности Al_2O_3 и силикагеля. Методом ХЛ определены активационные параметры процесса и показано, что поверхность существенно катализирует разложение эндопероксида по сравнению с раствором. Выявлено, что во всех исследуемых реакциях DABCO тушит свечение димоля и, следовательно, не может служить тестом на присутствие димоля $^1\text{O}_2$ в химических системах. Показано, что тушение ХЛ $(^1\text{O}_2)_2$ определяется тушением синглетного кислорода, находящегося в равновесии с димолем.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на 13-ом Международном симпозиуме по Билюминесценции и Хемилюминесценции (Йокохама, Япония, 2004 г.), конкурсе работ молодых ученых ИОХ УНЦ РАН (Уфа, 2005 г.), XVI и XVII симпозиумах «Современная химическая физика» (Туапсе, 2005 и 2006 гг.), XXIII Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2005 г.), III конкурсе научных работ молодых ученых и аспирантов УНЦ РАН и АН РБ (Уфа, 2005 г.), а также VI международной научной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2006 г.).

Публикации. Основные научные результаты диссертации опубликованы в трех статьях и тезисах шести докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, включает 34 рисунка и 6 таблиц. Список литературы содержит 279 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Хемилюминесценция димоля синглетного кислорода в реакциях пероксидов в растворе

Образование димоля синглетного кислорода (${}^1\text{O}_2$)₂ можно было бы ожидать в реакциях пероксидов, сопровождающихся высоким выходом ${}^1\text{O}_2$. В качестве таковых были выбраны пероксидные системы, указанные в схеме 1. В водной среде: катализированный ацетоном распад KHSO_5 (а), реакция H_2O_2 с молибдат-ионом (б) и с N-хлорсукцинимидом [NCS] или N-бромсукцинимидом [NBS] (в); в органических растворителях: индуцированное третичными аминами разложение диметилдиоксирана (г) и термическое разложение эндопероксида 1,4-диметилнафталина [ЭДМН] (д).

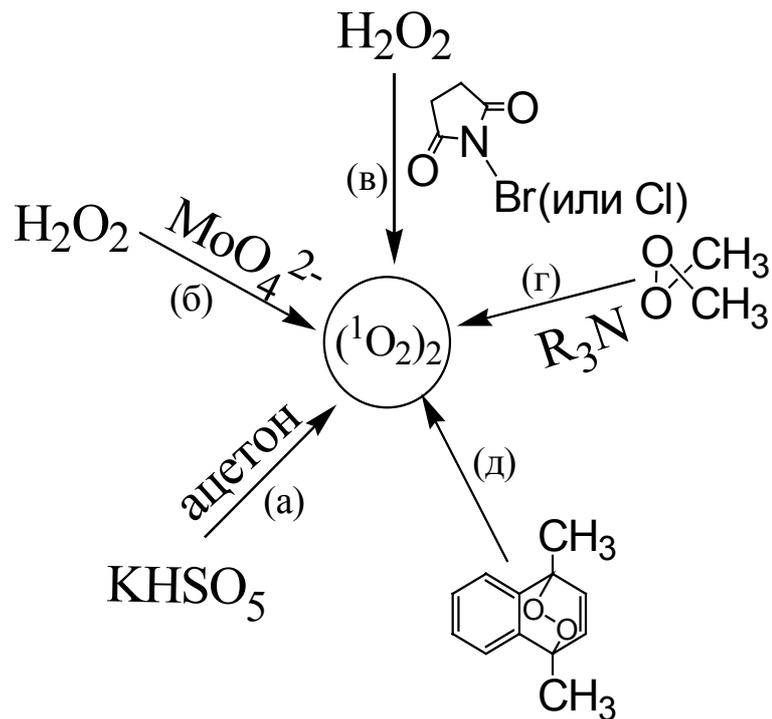
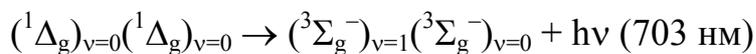
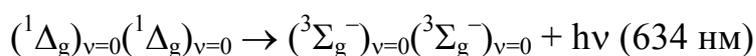


Схема 1. Генерация $(^1\text{O}_2)_2$ в реакциях пероксидов.

Образование димоля синглетного кислорода было доказано с помощью тщательного анализа спектральной области свечения, исследования влияния растворителя на интенсивность ХЛ, а также влияния известного тушителя $^1\text{O}_2$ - NaN_3 на интенсивность свечения.

1.1. Спектральный анализ хемилюминесценции

Общим для всех реакций, указанных в схеме 1, является наличие максимума свечения при $\lambda = 610 \div 650$ нм, а также излучения при $\lambda = 700$ нм, регистрируемого через интерференционный фильтр, что иллюстрируется здесь спектром ХЛ в реакции молибдат иона с пероксидом водорода (рис. 1). Эти полосы излучения совпадают с главными излучательными переходами в молекуле $(^1\text{O}_2)_2$:



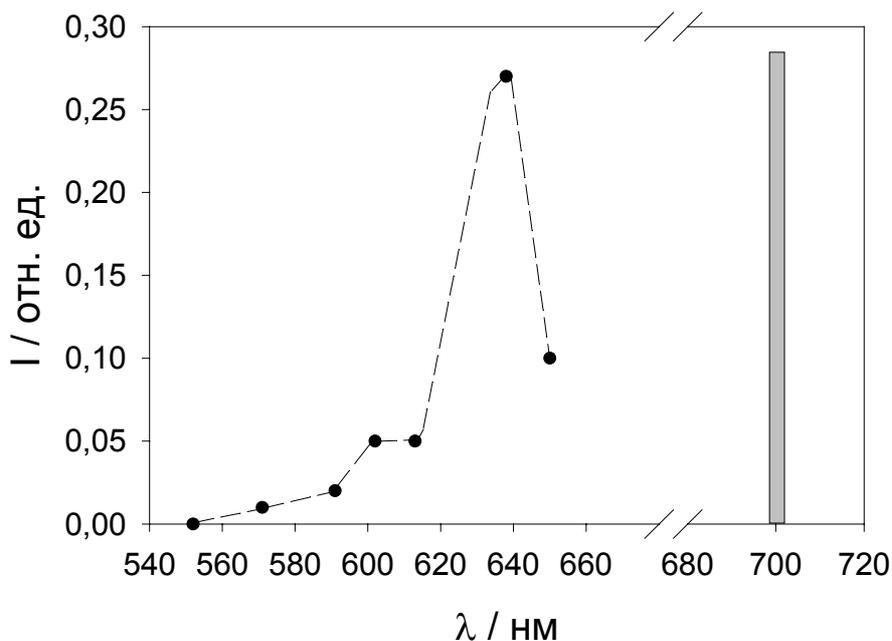
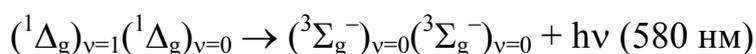


Рис. 1. Спектр ХЛ, возникающей в реакции MoO_4^{2-} с H_2O_2 ($[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 2 \times 10^{-2}$ М, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.2$ М, $[\text{KOH}] = 0.1$ М, H_2O , 20°C). Сигнал через интерференционный фильтр $\lambda = 700$ нм записан на другом ФЭУ при тех же концентрациях реагентов в смеси 1:1 $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ при 80°C .

Кроме того, в реакции катализированного ацетоном разложения KHSO_5 в H_2O , [Схема 1 (а)], при взаимодействии диметилдиоксирана с N-бензил-4-пиперидоном и 4-диметиламинопиридином в CCl_4 , [Схема 1 (г)], а также в реакции пероксида водорода с NCS и NBS [Схема 1 (в)], наблюдается полоса излучения между 560 и 600 нм, которая может быть отнесена к следующему переходу в димоле синглетного кислорода:



Из литературных данных по фотосенсибилизированной генерации димоля в CCl_4 известно, что триплетный кислород ${}^3\text{O}_2$ может влиять на соотношение интенсивностей полос излучения димоля, обусловленных 0,0 (636 нм) и 0,1 (706 нм) переходами. Так, например, при комнатной температуре соотношение интегральных полос его свечения при $\lambda = 700$ и 635 нм уменьшается на 37%, при увеличении концентрации триплетного кислорода от 3×10^{-4} до 1.24×10^{-2} М. Аналогичный эффект ${}^3\text{O}_2$ можно было бы ожидать и для ХЛ, если она

действительно обусловлена образованием ($^1\text{O}_2$)₂. Мы проверили действие триплетного кислорода на хемилюминесценцию, возникающую при распаде ЭДМН (1×10^{-2} М) в CCl_4 при 60°C и нашли, что значение соотношения светосумм ХЛ при $\lambda = 700$ и 625 нм (S_{700}/S_{625}) падает от 4.2 в растворе, насыщенном аргоном, до 3.8 в атмосфере кислорода, что является дополнительным аргументом в пользу образования димоля синглетного кислорода при разложении эндопероксида.

Необходимо отметить, что вид спектра ХЛ при $\lambda > 560$ нм практически одинаков для всех реакций, представленных в схеме 1. Более того, как можно видеть из данных таблицы 1, соотношение светосумм ХЛ при $\lambda = 700$ и 625 нм для всех изученных реакций пероксидов отличается лишь незначительно.

Таблица 1.

Соотношение светосумм хемилюминесценции при $\lambda = 700$ и 625 нм (S_{700}/S_{625}) в реакциях пероксидов.

Реакция	KHSO_5 с ацетоном ^а	диоксиран с амином ^б	H_2O_2 с Na_2MoO_4 ^в	H_2O_2 с NBS ^г	распад ЭДМН
S_{700}/S_{625}	3.8	2.8	2	1.9	$3.5^{\text{д}}$; $3^{\text{е}}$

^а $[\text{KHSO}_5] = 6.2 \times 10^{-2}$ М, $[\text{ацетон}] = 0.18$ М, $\text{pH} = 10$ (0.6 М карбонатный буфер), 20°C , D_2O .
^б $[\text{диметилдиоксиран}] = 4 \times 10^{-2}$ М, $[\text{N-бензил-4-пиперидон}] = 1 \times 10^{-2}$ М, 30°C , 1:1 $\text{CDCl}_3/\text{ацетон}$.
^в $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.2$ М, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 2 \times 10^{-2}$ М, $[\text{KOH}] = 0.1$ М, 80°C , 3:1 $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$.
^г $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$ М, $[\text{NBS}] = 2 \times 10^{-2}$ М, 40°C , $\text{pH} = 4$ (0.5 М ацетат. буфер), 1:4 $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$.
^д $[\text{ЭДМН}] = 2 \times 10^{-2}$ М, CCl_4 , 70°C .
^е $[\text{ЭДМН}] = 2 \times 10^{-2}$ М, CHCl_3 , 50°C .

Разница в значениях S_{700}/S_{625} (от 2 до 4), вероятно, вызвана неизбежным изменением реакционных условий в зависимости от исследуемой реакции. Для достижения надежного и воспроизводимого сигнала хемилюминесцентные реакции (схема 1) проводились при различных температурах и концентрациях реагентов. Очень вероятно, что интенсивность свечения димоля синглетного кислорода при $\lambda = 634$ и 703 нм зависит от температуры. Более того, в некоторых случаях использовалась достаточно высокая концентрация пероксида, так что излучение могло частично происходить не из раствора, а из молекул ($^1\text{O}_2$)₂, находящихся внутри пузырьков газа. Этот факт мог

дополнительно повлиять на соотношение S_{700}/S_{625} , поскольку излучательные свойства димоля, а также эффективность его тушения должны существенно различаться для газовой фазы и раствора.

1.2. Влияние растворителя на хемилюминесценцию

Известно, что время жизни ${}^1\text{O}_2$ τ_Δ сильно зависит от растворителя. Поскольку ${}^1\text{O}_2$ является прямым предшественником $({}^1\text{O}_2)_2$ логично было бы предположить, что интенсивность ХЛ димоля синглетного кислорода будет также зависеть от растворителя. Очевидно, что светосумма ХЛ (S) должна быть больше в растворителях с большим временем жизни ${}^1\text{O}_2$ по сравнению с растворителями, где τ_Δ относительно невелико: например CCl_4 по отношению к ацетону или CH_3CN , а также дейтерированные растворители по сравнению с недейтерированными. В связи с этим мы провели исследование влияния растворителя на ХЛ при $\lambda = 625$ и/или 700 нм для реакций пероксидов, указанных в схеме 1.

Зависимость начальной интенсивности и светосуммы ХЛ димоля от времени жизни синглетного кислорода, с учётом равновесия димоль/мономоль, описывается следующими уравнениями:

$$I_{D,\text{макс}} = c_D k_{r,D} K f^2 k_R^2 \tau_\Delta^2 [\text{P}]_0^2 \quad (1)$$

$$S_D = c_D k_{r,D} K f^2 (k_R/2) \tau_\Delta^2 [\text{P}]_0^2, \quad (2)$$

где c_D – постоянная прибора, $k_{r,D}$ – излучательная константа скорости $({}^1\text{O}_2)_2$, K – константа равновесия ${}^1\text{O}_2 + {}^1\text{O}_2 \rightleftharpoons ({}^1\text{O}_2)_2$, f – эффективность генерации ${}^1\text{O}_2$, k_R – константа скорости реакции, $[\text{P}]_0$ – начальная концентрация пероксида.

Таким образом, значение S_D должно быть пропорционально квадрату значения τ_Δ при постоянных величинах $[\text{P}]_0$, k_R , f , K , и $k_{r,D}$.

Оказалось, что светосумма ХЛ, сопровождающей реакцию разложения ЭДМН (Схема 1, д) сильно зависит от растворителя. В таблице 2 даны относительные значения S_D , нормализованные по отношению к ацетону. Как видно из приведённых данных, максимальное увеличение значения S в зависимости от растворителя равно 220 (CCl_4). Аналогичное увеличение значения светосуммы ХЛ наблюдается и при $\lambda = 625$ нм.

Таблица 2.

Зависимость времени жизни $^1\text{O}_2$ и светосуммы ХЛ при $\lambda = 700$ нм (S_{700}), возникающей при распаде 2×10^{-2} М ЭДМН при 50 °С, от растворителя.

Растворитель	τ_{Δ} / мс	τ_{Δ} / отн. ед.	S_{700} / отн. ед.
CCl_4	3.1	62	220
ацетон- d_6	0.77	15	8.8
ацетонитрил	0.075	1.5	2.2
ацетон	0.050	1	1

Отметим, что в таблице 2 приведены времена жизни синглетного кислорода справедливые не для чистых растворителей, а оцененные нами с учётом тушения триплетным кислородом и эндопероксидом.

Из данных таблицы 2 видно, что хотя и не наблюдается ожидаемой квадратичной зависимости согласно уравнению 2, имеет место более сильная, нежели линейная, зависимость S_{700} от τ_{Δ} . Аналогичные результаты были получены и для других реакций пероксидов, показанных в схеме 1. Мы полагаем, что учёт дополнительного тушения реакционными интермедиатами и продуктами, несомненно, привёл бы к более лучшему приближению к квадратичной зависимости S_{700} от τ_{Δ} . Однако, такой учёт, к сожалению, не может быть выполнен.

Таким образом, выявлено значительное влияние растворителя на величину светосуммы ХЛ димоля синглетного кислорода в исследуемых хемилюминесцентных системах.

1.3. Тушение хемилюминесценции азидом натрия

Если эксперименты в отсутствии и присутствии тушителя Q синглетного кислорода проводятся в том же самом растворителе, постоянной температуре и одинаковой концентрации реагентов, то значения $[P]_0$, k_R , f , K , $k_{t,D}$ должны быть постоянны и соотношение начальных интенсивностей хемилюминесценции димоля $I_{D,\text{макс}}$ будет выражаться уравнением 3:

$$(I_{D,\text{макс}}^0 / I_{D,\text{макс}})^{0.5} - 1 = K_D^Q [Q] = \tau_{\Delta}^0 k_{\Delta}^Q [Q] \quad (3)$$

Видно, что в случае димоля синглетного кислорода, в отличие от классической зависимости Штерна-Фольмера, не соотношение максимумов интенсивности ХЛ, а квадратный корень из этого соотношения $I_{D,\text{макс}}^0 / I_{D,\text{макс}}$ зависит от концентрации тушителя [Q]. Важно отметить, что константа

скорости тушения ХЛ димоля $K_D^Q = \tau_\Delta^0 k_\Delta^Q$ (величина аналогичная константе Штерна) выражена через бимолекулярную константу скорости тушения 1O_2 (k_Δ^Q) и время жизни 1O_2 .

Для проверки влияния тушителя на хемилюминесценцию, возникающую в реакциях пероксидов, был выбран азид натрия, эффективный водорастворимый тушитель синглетного кислорода. Мы обнаружили, что NaN_3 тушит ХЛ (1O_2)₂ при $\lambda = 575, 625, \text{ и } 700 \text{ нм}$, возникающую в реакциях H_2O_2 с Na_2MoO_4 и NBS, что проиллюстрировано здесь рисунком 2, показывающим зависимость $I_{700, \text{ макс}}$ и $(I_{700, \text{ макс}}^0 / I_{700, \text{ макс}})^{0.5} - 1$ от $[NaN_3]$.

Как видно из рисунка, наблюдается хорошая корреляция в соответствие с уравнением 3. Из тангенса угла наклона определена константа скорости тушения димоля – аналог константы Штерна-Фольмера: $K_D^Q = 315 \text{ M}^{-1}$. Принимая во внимание лишь вклад H_2O и D_2O в дезактивацию синглетного кислорода, мы оценили значение $\tau_\Delta^0 = 10.9 \text{ мкс}$ в смеси 3:1 D_2O/H_2O . Эксперименты по время-разрешённой люминесценции 1O_2 (сенсibilизатор: Rose Bengal), проведённые при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в нереакционной смеси 3:1 D_2O/H_2O с $2.2 \text{ M } H_2O_2$ и 0.1 M KOH , но без добавления молибдата, дали, как и ожидалось, несколько меньшее значение $\tau_\Delta^0 = 7.0 \text{ мкс}$. Пренебрегая возможным тушением реагентами и интермедиатами при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и учитывая экспериментально измеренное значение τ_Δ^0 , мы получили бимолекулярную константу скорости тушения синглетного кислорода азидом натрия: $k_\Delta^Q = 4.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

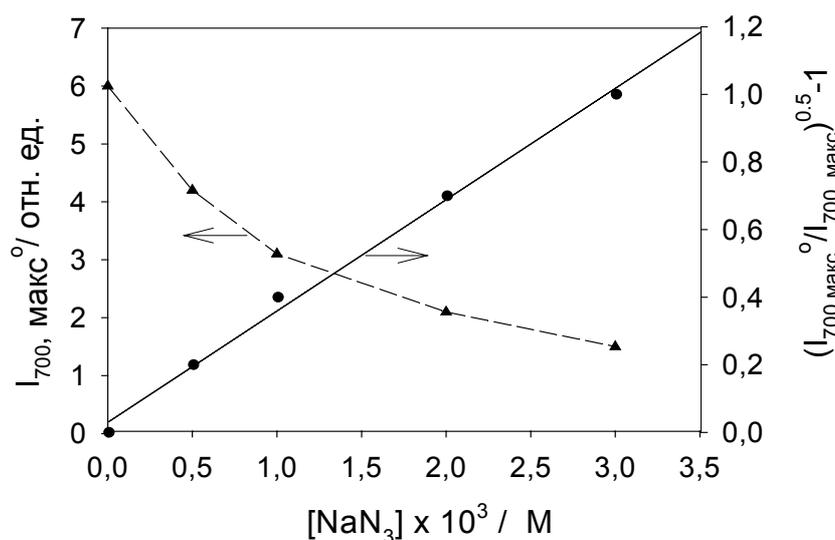


Рис. 2. Зависимость $I_{700, \text{ макс}}^0$ и $(I_{700, \text{ макс}}^0 / I_{700, \text{ макс}})^{0.5} - 1$ от концентрации $[NaN_3]$ для катализированного молибдат ионом разложения H_2O_2 (3:1 D_2O/H_2O , $[Na_2MoO_4] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[H_2O_2] = 2.2 \text{ M}$, $[KOH] = 0.1 \text{ M}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$).

Важно отметить, что, несмотря на сильное тушение димоля синглетного кислорода и соблюдение ожидаемой корреляции согласно уравнению 3, полученные бимолекулярные константы скорости тушения k_{Δ}^Q ниже, чем значения k , определённые нами в опытах по тушению синглетного кислорода азидом натрия, в которых $^1\text{O}_2$ генерировался методом фотосенсибилизации (3:1 $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.2 \text{ M}$, $[\text{KOH}] = 0.1 \text{ M}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$): $k_{\Delta}^Q = 5.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Возможно, отличие в значениях k_{Δ}^Q связано с различным временем жизни $^1\text{O}_2$ в реакционной хемилюминесцентной системе и нереакционном растворе (метод фотосенсибилизации), где отсутствовало дополнительное тушение интермедиатами и продуктами. Если эта гипотеза верна, то настоящее время жизни $^1\text{O}_2$ в ХЛ системе должно быть равно $\approx 0.6 \text{ мкс}$.

Таким образом, спектральный анализ ХЛ, влияние растворителя и NaN_3 на интенсивность свечения показали, что димоль синглетного кислорода играет существенную роль в хемилюминесценции при $\lambda > 570 \text{ нм}$, наблюдаемой в реакциях, указанных в схеме 1.

2. Хемилюминесценция при распаде эндопероксида 1,4-диметилнафталина на поверхности сорбента.

2.1. Хемилюминесценция в видимой области спектра

Хемилюминесценция димоля синглетного кислорода наблюдается не только в растворе, но и на поверхности сорбента. Мы обнаружили, что разложение эндопероксида на поверхности силикагеля и Al_2O_3 сопровождается свечением в видимой области спектра. Спектр ХЛ на оксиде алюминия (см. рис. 3), снятый с помощью граничных светофильтров, имеет достаточно сложный характер с максимумами излучения при $\lambda = 500\text{-}540$, $560\text{-}600$ и $600\text{-}650 \text{ нм}$. Спектр ХЛ, возникающей при разложении эндопероксида на силикагеле ($0,125\text{-}0,160 \text{ мм}$, $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), имеет аналогичный вид с той лишь разницей, что в нём имеется слабая полоса излучения при $\lambda = 450\text{-}500 \text{ нм}$.

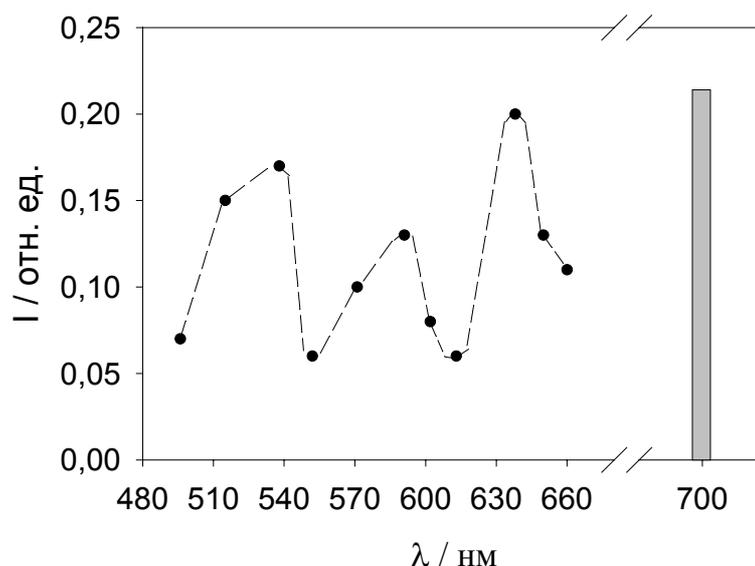


Рис. 3. Спектр ХЛ, возникающей при распаде ЭДМН на поверхности оксида алюминия (кислый) при 60 °С ($[ЭДМН] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/г). Полоса ХЛ при $\lambda = 700$ нм зарегистрирована на другом ФЭУ через интерференционный фильтр при 80 °С и $[ЭДМН] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

Кроме того, при распаде эндопероксида как на Al_2O_3 , так и на силикагеле, зафиксировано свечение через интерференционный фильтр при $\lambda = 700$ нм.

Можно предположить, что максимумы при $\lambda = 560-600$, $600-650$ нм, также как и свечение при $\lambda = 700$ нм обусловлены излучательными переходами в молекуле димоля синглетного кислорода (1O_2)₂.

Дополнительным аргументом в пользу образования димоля является влияние кислорода на интенсивность ХЛ при $\lambda = 700$ нм. Как отмечалось в разделе 1.1 из литературных данных по фотосенсибилизированной генерации 1O_2 известно, что в растворе триплетный кислород тушит люминесценцию димоля при $\lambda = 700$ нм. Согласно нашим данным по распаду эндопероксида (70°С) на поверхности силикагеля (0,125-0,160 мм, $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) светосумма хемилюминесценции при $\lambda = 700$ нм в атмосфере кислорода в 1,2 раза меньше, чем в атмосфере Ar, в то время как соотношение светосумм ИК-ХЛ синглетного кислорода практически одинаковы как в 3O_2 , так и в аргоне.

Примечательно, что при разложении ЭДМН как на силикагеле, так и на оксиде алюминия, соотношения светосумм хемилюминесценции (S), возникающей в ИК области спектра и при $\lambda = 700$ нм (с учётом спектральной чувствительности ФЭУ), отличаются незначительно и лежат в пределах 460-590. Так, например, при разложении $1 \cdot 10^{-4}$ моль·г⁻¹ эндопероксида на

силикагеле (0,125-0,160 мм, $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) $S_{\text{ИК-ХЛ}}/S_{700\text{нм}} = 570$ (при $70 \text{ }^\circ\text{C}$), 590 (при $80 \text{ }^\circ\text{C}$) и 530 (при $90 \text{ }^\circ\text{C}$), а при концентрации ЭДМН $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$ на силикагеле (0,160-0,200 мм, $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) величина отношения $S_{\text{ИК-ХЛ}}/S_{700\text{нм}}$ равна 470 (при $70 \text{ }^\circ\text{C}$). Похожее значение $S_{\text{ИК-ХЛ}}/S_{700\text{нм-ХЛ}}$ получено ($[\text{ЭДМН}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$) и на оксиде алюминия (кислый): 464. Это обстоятельство является дополнительным аргументом в пользу того, что эмиттер свечения при $\lambda = 700 \text{ нм}$ как на силикагеле так и на Al_2O_3 имеет единую природу.

2.2. Хемилюминесценция в инфракрасной области спектра

Помимо ХЛ в видимой области спектра, термолиз ЭДМН на поверхности силикагеля и оксида алюминия сопровождается ИК-ХЛ ($\lambda > 1000 \text{ нм}$), эмиттером которой, также как и в растворе, является $^1\text{O}_2$:

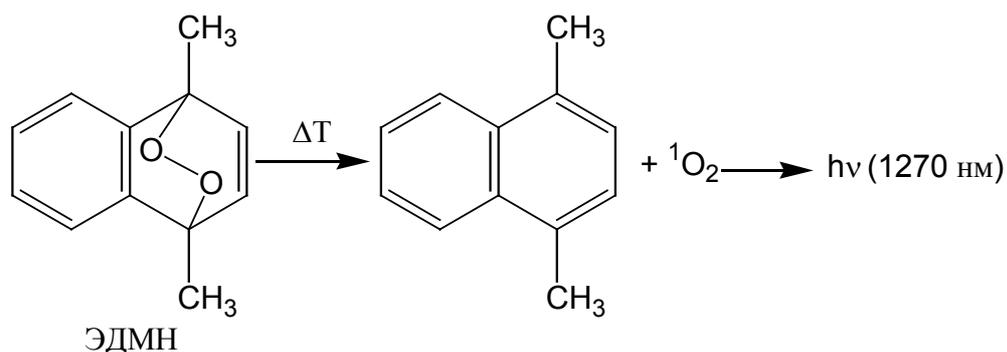


Схема 2

Дополнительным аргументом в пользу образования синглетного кислорода является факт значительного ослабления интенсивности ИК-ХЛ тушителем люминесценции $^1\text{O}_2$ - ДАВСО, нанесённым на поверхность как Al_2O_3 , так и силикагеля. Так, например, в присутствии ДАВСО, нанесённого на силикагель ($[\text{ДАВСО}] = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$, силикагель: $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, 0.125-0.160 мм), светосумма ИК-ХЛ при распаде эндопероксида ($5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$) при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в 2,7 раз меньше, чем в отсутствие 1,4-дiazобикло[2.2.2]октана. На оксиде алюминия эффект тушения ещё более значителен: в присутствии даже $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$ ДАВСО, нанесённого на кислый Al_2O_3 , сигнал ИК-ХЛ при разложении ЭДМН ($1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$) при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ вообще не наблюдается.

Кинетика затухания ИК-ХЛ, как на поверхности силикагеля, так и оксида алюминия, подчиняется закону первого порядка. Константа скорости,

найденная из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых затухания ИК-ХЛ, не зависит от количества эндопероксида, нанесённого на поверхность сорбента.

Исследована температурная зависимость константы скорости распада ЭДМН на поверхности силикагеля и оксида алюминия, из которых определены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции разложения эндопероксида (таблица 3).

Таблица 3.

Активационные параметры разложения эндопероксида 1,4-диметилнафталина на поверхности силикагеля и оксида алюминия ($[ЭДМН] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль·г⁻¹)^{а)}.

Силикагель	E_a , ккал/моль	$\lg A$	Al_2O_3	E_a , ккал/моль	$\lg A$
0.125-0.160 мм; $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	14.5	7.3	Кислый	17.4	9.0
0.160-0.200 мм; $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	13.6	6.8	Нейтральный	16.3	8.4
7.5 мкм; $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	12.6	6.1	Основной	13.0	6.3

^{а)}Измерения проводились в температурном интервале 50 – 90 °С

Как видно из данных таблицы 3, активационные параметры процесса не сильно зависят от свойств поверхности силикагеля, в тоже время они ниже, чем на Al_2O_3 , за исключением основного оксида алюминия, где значения E_a и $\lg A$ близки к параметрам, полученным на силикагеле. Сравнение полученных результатов (таблица 3) с литературными данными по распаду ЭДМН в растворе ($E_a = 24.8$ ккал·моль⁻¹, $\lg A = 13.7$, растворитель: 1,4-диоксан) показывает, что на поверхности силикагеля и Al_2O_3 происходит существенное ускорение разложения эндопероксида.

Следует отметить, что активационные параметры распада эндопероксида, полученные методом ИК-ХЛ на разных поверхностях, подчиняются (рис. 4) компенсационной зависимости $\lg A = 0,6E_a - 1,5$ ($r = 0,99$).

Отметим, что наши DFT расчёты показали, что разложение ЭДМН является экзотермичной реакцией: $\Delta H^0 = - 17$ ккал·моль⁻¹. Таким образом,

суммы энергии активации распада эндопероксида (13-17 ккал·моль⁻¹ согласно данным таблицы 3) и ΔH^0 более чем достаточно для перехода кислорода в возбуждённое $^1\Delta_g$ состояние, которое находится на уровне 22,5 ккал·моль⁻¹.

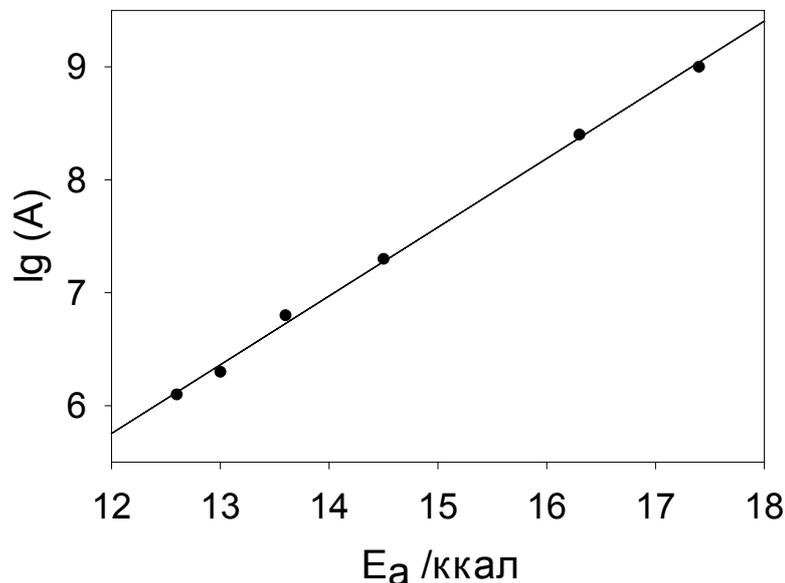


Рис. 4. Зависимость $\lg A$ от энергии активации распада эндопероксида 1,4-диметилнафталина на поверхности силикагеля и оксида алюминия ($[ЭДМН] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль·г⁻¹). Значения E_a и $\lg A$ взяты из данных таблицы 3.

3. Влияние DABCO на хемилюминесценцию димоля синглетного кислорода в реакциях пероксидов

Используя вышеописанные химические источники (1O_2)₂, мы провели исследование влияния DABCO на ХЛ димоля. Наши результаты показали, что ни в одной из показанных в схеме 1 реакций не происходит усиления ХЛ димоля в присутствии DABCO. Напротив, наблюдается сильное тушение свечения (1O_2)₂, что иллюстрируется здесь реакцией разложения ЭДМН (рис. 5). Видно, что также как и в случае тушения ХЛ димоля азидом натрия (раздел 1.3) наблюдается линейная корреляция согласно уравнению 3. Кроме того, линейная зависимость $(I_{700, \text{макс}}^0 / I_{700, \text{макс}})^{0.5} - 1$ от $[DABCO]$ была также найдена для реакции H_2O_2 с NBS и молибдат ионом.

Сильное тушение хемилюминесценции димоля в присутствии DABCO также наблюдалось и в реакции ацетон/ $KHSO_5$ протекающей через диоксирановый интермедиат ($[KHSO_5] = 5.6 \times 10^{-2}$ М, $[ацетон] = 0.54$ М, 0.6 М

карбонатный буфер pH = 10, D₂O, 20 °C) и диметилдиоксидан/третичные амины ([диоксираны] = 4 × 10⁻² M, [4-диметиламинопиридин] = 8×10⁻³ M, ацетон, 20 °C). Однако в этих случаях не удалось получить удовлетворительной линейной корреляции $(I_{700,\text{макс}}^0/I_{700,\text{макс}})^{0.5} - 1$ от [DABCO], поскольку, как было нами показано в отдельных опытах, диметилдиоксидан эффективно реагирует с DABCO.

Из тангенса угла наклона зависимостей $(I_{700,\text{макс}}^0/I_{700,\text{макс}})^{0.5} - 1$ от [DABCO] определены константы скорости тушения ХЛ димоля K_D^Q , а также, учитывая экспериментально измеренные времена жизни синглетного кислорода, значения бимолекулярной константы скорости тушения синглетного кислорода DABCO, которые приведены в таблице 4. Из данных таблицы, видно, что значения k_{Δ}^Q , полученные в опытах по тушению ХЛ димоля, совпадают с аналогичными величинами, определёнными нами в экспериментах по тушению синглетного кислорода DABCO в соответствующей нереакционной смеси растворителей, в которых ¹O₂ генерировался фотохимическим методом. Исключение составляет разложение пероксида водорода, катализированное MoO₄²⁻. Мы полагаем, что также как и в случае тушения ХЛ димоля азидом

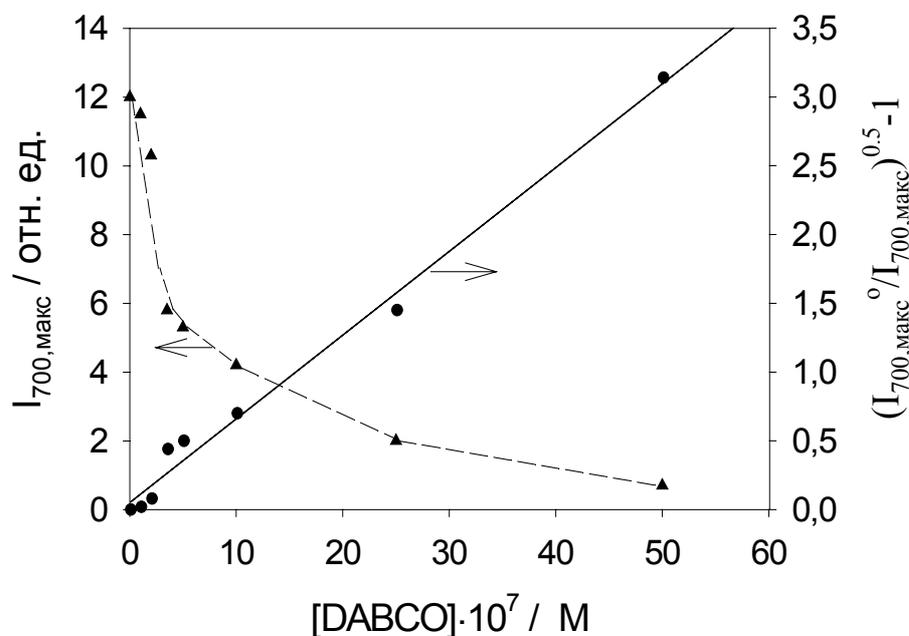


Рис. 5. Зависимость $I_{700,\text{макс}}$ и $(I_{700,\text{макс}}^0/I_{700,\text{макс}})^{0.5} - 1$ от концентрации DABCO для реакции разложения эндопероксида 1,4-диметилнафталина ([ЭДМН] = 5×10⁻⁴ M, CCl₄, 60 °C).

Таблица 4.

Константы скорости ($K_D^Q = \tau_{\Delta}^0 k_{\Delta}^Q$) тушения ХЛ димоля синглетного кислорода DABCO, оцененные и экспериментальные значения времени жизни (τ_{Δ}^0) 1O_2 , а также бимолекулярные константы скорости тушения синглетного кислорода DABCO (k_{Δ}^Q), полученные из опытов по хемилюминесценции и фотосенсибилизированной ^a генерации 1O_2 .

Реакция	K_D^Q / M^{-1}	τ_{Δ}^0 / c^d	$\tau_{\Delta}^0 / c^{\text{ж}}$	$k_{\Delta}^Q / M^{-1} c^{-1 \text{з}}$	$k_{\Delta}^Q / M^{-1} c^{-1 \text{и}}$
(б) молибдат/ H_2O_2 ^б	1.4	14×10^{-6}	7.8×10^{-6}	1.8×10^5	1.0×10^6
(в) NBS/ H_2O_2 ^в	2.3	5.3×10^{-6}	6.0×10^{-6}	3.8×10^5	5.4×10^5
(д) распад ЭДМН ^г	6.0×10^5	22.6×10^{-3}	-	2.7×10^7	4.4×10^7

^a В качестве сенсibilизаторов использовались бенгальская роза и 1-Н-фенален-1-он. ^б $[Na_2MoO_4] = 0.02$ М, $[H_2O_2] = 2.2$ М, $[KOH] = 0.1$ М, 4.7:1 D_2O/H_2O , 80 °С. ^в $[NBS] = 0.02$ М, $[H_2O_2] = 2$ М, 0.2 М ацетатный буфер рН = 4.8, 1.3:1 H_2O/D_2O , 40 °С. ^г 5×10^{-4} М ЭДМН в CCl_4 , 60 °С. ^дпри оценке времени жизни учитывалось только тушение растворителем, эндопероксидом и 3O_2 . ^жэкспериментально измеренное время жизни 1O_2 τ_{Δ}^0 в соответствующих смесях растворителей, но в отсутствие молибдат иона и NBS. ^з величина k_{Δ}^Q рассчитана из экспериментальных значений τ_{Δ}^0 и K_D^Q . ^иконстанта скорости тушения синглетного кислорода DABCO, определённая в соответствующих смесях растворителей при 20 °С методом фотосенсибилизации.

натрия (см. раздел 1.3), действительное время жизни 1O_2 в этой хемилюминесцентной системе много меньше, чем величина τ_{Δ}^0 , измеренная нами в нереакционной смеси растворителей без учёта тушения синглетного кислорода продуктами и интермедиатами реакции.

Таким образом, мы показали, что ни в одной из реакций пероксидов, указанных в схеме 1, не наблюдается усиления хемилюминесценции димоля синглетного кислорода в присутствии DABCO. Напротив, имеет место значительное ослабление свечения, обусловленное тушением 1O_2 . Тушение ХЛ димоля подчиняется уравнению, аналогичному уравнению Штерна-Фольмера. Результаты показывают, что в исследуемых хемилюминесцентных системах тушение свечения $(^1O_2)_2$ связано с тушением 1O_2 через очень быстрое равновесие димоль/мономоль. В связи с этим, очевидно, что DABCO не может быть использован в качестве теста на присутствие 1O_2 и $(^1O_2)_2$ в химических и биохимических системах.

Тем не менее, вопрос о причине усиления ХЛ, наблюдающейся в реакции пероксида водорода с гипохлоритом, а также в реакции распада эндопероксида

динатриевой соли 3,3'-(1,4-нафталиден)дипропионата, по-прежнему, остаётся открытым. Мы подтвердили обнаруженное ранее усиление ХЛ в системе $\text{ClO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$ при $\lambda > 600$ нм в присутствии DABCO. Предполагалось, что этот эффект может быть связан с изменением в скорости или степени образования пузырьков кислорода (откуда и происходит основное излучение димоля в этой реакции при больших концентрациях реагентов) в присутствии диазосоединения. Однако мы обнаружили, что усиление ХЛ в присутствии DABCO наблюдается даже при низких концентрациях реагентов ($[\text{ClO}^-] = [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \times 10^{-3}$ М). При этих условиях маловероятно, чтобы свечение происходило из пузырьков газа. Очевидно, что оно вызвано излучательной дезактивацией молекул $(^1\text{O}_2)_2$ в растворе.

Можно предположить, что, помимо $(^1\text{O}_2)_2$ в реакции образуются другие неизвестные интермедиаты, которые генерируются либо в результате прямого окисления DABCO в этой реакционной среде, либо вследствие взаимодействия с реакционноспособными пероксидными примесями, присутствующими в системе $\text{ClO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$ или в растворе водорастворимого эндопероксида. Возможно, что эти интермедиаты излучают в той же области спектра, что и димоль, и что именно они ответственны за наблюдаемое усиление интенсивности ХЛ в присутствии DABCO.

Как отмечалось в разделе 2.1, ХЛ димоля синглетного кислорода в ходе распада эндопероксида 1,4-диметилнафталина наблюдается не только в растворе, но и на твёрдой поверхности. Оказалось, что также как и в растворе добавки DABCO, нанесенного на поверхность силикагеля и Al_2O_3 , приводят к ослаблению свечения $(^1\text{O}_2)_2$. Так, например, светосумма ХЛ в реакции распада ЭДМН ($1 \cdot 10^{-4}$ моль·г $^{-1}$) при 60 °С на поверхности Al_2O_3 (кислый) при $\lambda > 600$ нм в присутствии $1 \cdot 10^{-4}$ моль·г $^{-1}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ моль·г $^{-1}$ DABCO соответственно в три и пять раз меньше, чем в его отсутствии. Аналогичный эффект тушения интенсивности ХЛ наблюдается и на силикагеле: соотношение светосумм свечения ($\lambda > 620$ нм) при разложении эндопероксида ($5 \cdot 10^{-5}$ моль·г $^{-1}$) при 60 °С на силикагеле (0.125-0.160 мм, 600 м 2 ·г $^{-1}$) в отсутствии и в присутствии DABCO ($2.7 \cdot 10^{-4}$ моль·г $^{-1}$) равно 1.54.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружена ХЛ, возникающая в видимой области спектра в ходе катализированного ацетоном распада KHSO_5 , в реакции пероксида водорода с молибдат-ионом, N-хлорсукцинимидом и N-бромсукцинимидом. Выявлено, что во всех вышеперечисленных системах, а также при индуцированном третичными аминами разложении диметилдиоксирана и термическом распаде эндопероксида 1,4-диметилнафталина в растворе, димоль синглетного кислорода является эмиттером свечения при $\lambda_{\text{макс}} = 630$ и 700 нм.
2. Установлено, что во всех исследованных реакциях DABCO приводит к тушению свечения димоль и, таким образом, не может служить тестом на присутствие димоль и $^1\text{O}_2$ в химических системах.
3. Из зависимости аналогичной уравнению Штерна-Фольмера, связывающей ХЛ димоль синглетного кислорода с концентрацией тушителя, определены бимолекулярные константы скорости тушения синглетного кислорода DABCO и NaN_3 . Полученные результаты показывают, что тушение хемилюминесценции $(^1\text{O}_2)_2$ связано с тушением $^1\text{O}_2$ через очень быстрое равновесие димоль/мономоль:

$$^1\text{O}_2 + ^1\text{O}_2 \rightleftharpoons (^1\text{O}_2)_2 \longrightarrow ^3\text{O}_2 + ^3\text{O}_2 + h\nu$$
4. Показано, что разложение эндопероксида 1,4-диметилнафталина на Al_2O_3 и силикагеле приводит к образованию димоль синглетного кислорода, ХЛ которого при $\lambda > 600$ нм так же, как и в растворе, тушится DABCO, нанесённым на поверхность сорбента.
5. Установлено, что распад эндопероксида 1,4-диметилнафталина, нанесённого на поверхность силикагеля и оксида алюминия, сопровождается ИК-хемилюминесценцией, эмиттером которой является синглетный кислород. Методом ИК-ХЛ показано, что распад эндопероксида на поверхности сорбента подчиняется закону первого порядка. Определены активационные параметры процесса, которые, в зависимости от свойств силикагеля и Al_2O_3 , лежат в диапазоне: $E_a = 12.6$ - 14.5 ккал/моль, $\lg A = 6.1$ - 7.3 на силикагеле и $E_a = 13.0$ - 17.4 ккал/моль, $\lg A = 6.3$ - 9.0 на Al_2O_3 . Установлено, что на поверхности силикагеля и Al_2O_3 происходит существенное ускорение разложения эндопероксида по сравнению с раствором.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Adam W., Kazakov V.P., Kazakov D.V., Latypova R.R., Maistrenko G.Y., Mal'zev D.V., Safarov F.E. On the role of the singlet-oxygen dimol chemiluminescence in dioxirane reactions // In Bioluminescence & Chemiluminescence: Progress and Perspectives. - Eds. Tsuji, A., Matsumoto, M., Maeda, M., Kricka, L.J., Stanley, P.E. - World Scientific, Singapore - 2005. - P. 135-138.
2. Kazakov D.V., Kazakov V.P., Maistrenko G.Ya., Mal'zev D.V., Schmidt R. On the effect of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane on the singlet-oxygen dimol emission: chemical generation of ($^1\text{O}_2$)₂ in peroxide reactions // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. – P. 4267-4273.
3. Казаков Д.В., Мальцев Д.В., Майстренко Г.Я., Хурсан С.Л., Овчинников М.Ю., Казаков В.П. Хемилюминесценция при распаде эндопероксида 1,4-диметилнафталина на поверхности силикагеля и оксида алюминия // Известия АН., Сер. Хим. – 2007. - №2. – С. 199.
4. Kazakov V.P., Kazakov D.V., Latypova R.R., Maistrenko G.Y., Mal'zev D.V., Safarov F.E. On the role of singlet oxygen dimolecule in chemiluminescence of dioxirane reactions // Abstracts of the 13th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence. – Japan, Luminescence. - 2004. – V. 19. – P. 152.
5. Казаков В.П., Казаков Д.В., Мальцев Д.В., Сафаров Ф.Э., Хурсан С.Л. Новая твердофазная хемилюминесцентная реакция: взаимодействие пероксимоносульфата калия с ацетоном в комплексе нитрата европия // Тезисы докладов XVII симпозиума «Современная химическая физика». – Туапсе. - 2005. - С. 214.
6. Казаков В.П., Казаков Д.В., Майстренко Г.Я., Мальцев Д.В., Сафаров Ф.Э., Хурсан С.Л. Хемилюминесценция димоля синглетного кислорода в реакциях пероксидов // Тезисы докладов XVII симпозиума «Современная химическая физика». – Туапсе. - 2005. - С. 215.

7. Мальцев Д.В., Сафаров Ф.Э., Казаков Д.В., Майстренко Г.Я., Казаков В.П. Хемилюминесценция димоля синглетного кислорода в реакциях пероксидов // Тезисы докладов XXIII Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике. – Москва. - 2005. - С. 45.
8. Мальцев Д.В., Сафаров Ф.Э. Хемилюминесценция димоля синглетного кислорода в реакциях пероксидов // Тезисы докладов III конкурса научных работ молодых ученых и аспирантов УНЦ РАН и АН РБ. – Уфа. - 2005. - С. 29.
9. Сафаров Ф.Э., Казаков Д.В., Мальцев Д.В., Майстренко Г.Я., Казаков В.П. Кинетика разложения эндопероксида 1,4-диметилнафталина на поверхности сорбента // Тезисы докладов VI международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Кисловодск. - 2006. - С. 136.

Автор выражает глубокую признательность заведующему лабораторией химической физики ИОХ УНЦ РАН чл.-корр. РАН В.П. Казакову за внимание к работе и поддержку.

Соискатель

Мальцев Д.В.