



## Химическое свечение

Р.Ф. Васильев



### Введение

Свечение ночного моря. Голубой свет газовой горелки. Слабое белесое свечение гнилого дерева в лесу. Светящийся фосфор. Во всех этих случаях свечение возникает за счет энергии химической реакции. Отсюда — название явления: хемилюминесценция, т. е. химическое свечение.

Многочисленны примеры хемилюминесценции в живых организмах — биолюминесценции: светящиеся бактерии, «фосфоресценция» морской воды, светлячки, рыбы, либо имеющие специальные светоносные органы, либо извергающие светящуюся жидкость.

Первым наблюдателем живого свечения был первобытный человек. Хемилюминесценцию начали исследовать раньше, чем другие разновидности люминесценции. Но и теперь она остается одним из наименее изученных видов люминесценции.

До последнего времени хемилюминесценцию считали редким, экзотическим явлением, поскольку было известно сравнительно немного химических реакций, сопровождающихся свечением: пламена, холодные пламена и несколько жидкофазных реакций.

Одна из таких реакций — взаимодействие жидких углеводородов с озоном. Именно эту реакцию изучала группа сотрудников Института химической физики Академии наук СССР, руководимого лауреатом Нобелевской премии академиком Н.Н. Семеновым.

Опыт проводили так. Продували озон через углеводород, налитый в стеклянный сосуд. Рядом с сосудом находился светочувствительный детектор — фотоумножитель. Чем больше света излучала реакция, тем больший ток показывал самопишущий прибор, соединенный с фотоумножителем. По интенсивности хемилюминесценции

можно было судить о том, насколько быстро идет химическое превращение. При помощи хемилюминесцентного метода удалось узнать много нового о реакции. Но вот в один из июньских вечеров 1958 г. был получен неожиданный результат; продувка озона была прекращена, озон тщательно удален из раствора, однако, вопреки ожиданиям, свечение не исчезло, а осталось, хотя и менее интенсивное, чем прежде. Дальнейшие опыты разъяснили загадку: свечение вызывали реакции химически активных продуктов озонирования — перекисей, гидроперекисей, озонидов. Но ведь эти вещества участвуют и во многих других реакциях, не требующих присутствия такого активного реагента, как озон, и протекающих в более «мягких» условиях. Действительно, слабая, но вполне измеримая хемилюминесценция была зарегистрирована при окислении углеводов, термическом распаде органических веществ, электролизе.

Вскоре аналогичные результаты были получены и в ряде других институтов нашей страны и за рубежом. Интерес к хемилюминесценции продолжает расти. Уже в середине 1960-х гг изучением этого явления занимается около сотни исследовательских групп в разных странах, а ведь в конце 1950-х их было не более 20.

Решительно изменился привычный взгляд на хемилюминесценцию как на редкое явление, свойственное небольшому числу реакций. Изучение истории вопроса показало, что и раньше высказывались предположения о широкой распространенности хемилюминесценции и даже делались удачные попытки их обосновать. Эти исследования, однако, не получили развития из-за колоссальных трудностей методики эксперимента: ведь нужно было заметить и измерить чрезвычайно слабое свечение, столь же слабое, как свет свечи, удаленной на расстояние в сотни километров. Серьезные исследования химического свечения стали возможны только с появлением надежных высокочувствительных детекторов света — фотоэлементов и фотоэлектронных умножителей.

Не будет преувеличением сказать, что хемилюминесценция оформляется в большую область науки, находящуюся на стыке между химией, физикой и биологией. Многие подразделы хемилюминесценции развиваются очень бурно и пока трудно предположить, в каком состоянии они окажутся через несколько лет.

Но уже и сейчас ясно, что исследования хемилюминесценции имеют большое значение.

Во-первых, при хемилюминесценции происходит прямое преобразование

химической энергии в энергию электромагнитных колебаний, т. е. в свет. Это еще один пример превращения одного вида энергии в другой. Если бы коэффициент полезного действия (к.п.д.) такого преобразования был велик, то это имело бы и практическое значение: можно было бы создать дешевые химические источники света.

Во-вторых, при хемилюминесценции реакция как бы сама рассказывает о себе языком света. Если овладеть этим «языком», составить его «словарь», изучить «грамматику», то можно узнать много нового и важного о том, как протекает реакция, каков ее механизм. А знание последнего необходимо для эффективного и рационального проведения технологических процессов в химическом производстве.

Если технологический процесс получения какого-либо химического продукта сопровождается хемилюминесценцией, то ее интенсивность может служить мерой скорости процесса: чем быстрее идет реакция, тем ярче свечение. На этой основе возможны хемилюминесцентный автоматический контроль и регулирование химико-технологических процессов.

В-третьих, в ряде случаев хемилюминесценция оказывается удобным, а порой и единственным способом изучения богатых энергией (возбужденных) молекул и атомов — частиц, играющих большую роль в ряде важных процессов, например, в процессах, идущих под действием радиоактивного излучения, под действием солнечной радиации в верхних слоях атмосферы, при фотохимических реакциях (в частности, при фотосинтезе).

В-четвертых, свечение, возникающее при биологических процессах, как надеются биологи, «расскажет» много нового и интересного о сложнейших реакциях, идущих в живом организме.

Наконец, энергию, выделившуюся в химической реакции, можно использовать для получения эффекта вынужденного когерентного излучения в квантовых генераторах — лазерах, в данном случае — химических лазерах.

### **Общие закономерности хемилюминесценции**

#### **Источник свечения — химическая энергия**

Хемилюминесценция является одной из разновидностей более общего явления люминесценции — свечения, вызванного поглощением веществом какого-либо вида энергии.

В принципе хемилюминесценцию объяснить нетрудно, исходя из закона сохранения и превращения энергии, Можно сказать, что в реакции получаются богатые энергией продукты, которые затем отдают энергию, излучая свет, т. е. в данном случае химическая энергия превращается в энергию электромагнитного излучения.

Гораздо труднее указать, как происходит это превращение: почему выделяется энергия, в какой форме она получается, что способствует и что препятствует ее переходу в форму световой энергии и т. д.

Прежде всего, следует рассмотреть, как и в какой форме при химической реакции выделяется энергия.

Во всех химических реакциях, как бы сложны они ни были, происходит либо разрыв межатомных связей, либо их образование, либо оба эти процесса. Чтобы разорвать связь, нужно затратить энергию. Напротив, при образовании новой связи энергия выделяется. Например, реакция между молекулами иода и водорода сводится к разрыву связей между одноименными атомами и к образованию связей между разноименными атомами.

В первый момент после реакции энергия, выигранная в результате образования новой связи, сосредоточена на молекуле продукта. Избыток ее не исчезает бесследно. Он может усилить беспорядочное движение молекул продукта реакции и окружающих ее молекул и в конечном итоге увеличить температуру реагирующей смеси. Но этот излишек энергии может усилить и внутримолекулярные движения: колебания атомов и движение электронов, с помощью которых и осуществляется связь между атомами в молекуле. В этом случае говорят, что молекула возбуждается. Движение электронов и атомов в молекуле правильное, упорядоченное. Избыток энергии внутримолекулярного движения довольно легко преобразуется в энергию электромагнитных колебаний, т. е. в свет. В противоположность этому тепло, т. е. энергия беспорядочного движения, лишь с большим трудом поддается такому преобразованию: чтобы излучить свет, молекула обязательно должна сначала стать возбужденной. А ведь из беспорядочного движения очень трудно получить упорядоченное. Вот почему столь низок коэффициент полезного действия ламп накаливания, где в видимый свет переходит лишь небольшая доля (до 2—3%) тепловой энергии.

При хемилюминесценции возбужденные молекулы образуются сразу, минуя стадию нагревания: это — «холодный» свет.





**Светлячок большой (*Lampyris noctiluca*)**

[floranimal.ru](http://floranimal.ru), [galaxypix.com](http://galaxypix.com), [flickr.com](http://flickr.com), [fotonatura.org](http://fotonatura.org)

Приведем несколько примеров.

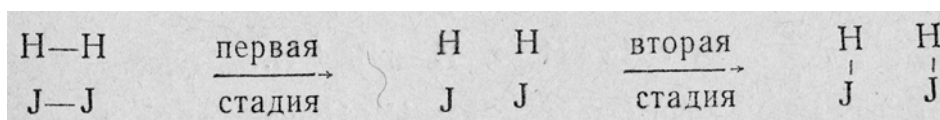
В светоносных органах светлячка почти вся химическая энергия сразу переходит в возбуждение, поэтому он остается холодным. В газовой горелке или спиртовке непосредственно возбуждается только часть (не более процента) молекул продуктов; остальные — нагреваются. Зато в свече практически вся энергия идет на нагревание и светятся раскаленные частички сажи; в этом случае для получения большой яркости

нужна высокая температура пламени. Важно подчеркнуть, что и в свече излучение света, в конечном итоге, происходит за счет энергии химической реакции. Только сначала эта энергия превращается в тепло, которое затем нагревает частички сажи до высокой температуры. Излучение сажи можно было бы получить и нагреванием ее другим способом (скажем, при помощи электроподогревателя). Таким образом, хемилюминесценция — не любое свечение, вызываемое химической реакцией, а «сверхтемпературное», «сверхравновесное».

### Хемилюминесценция и закон сохранения энергии

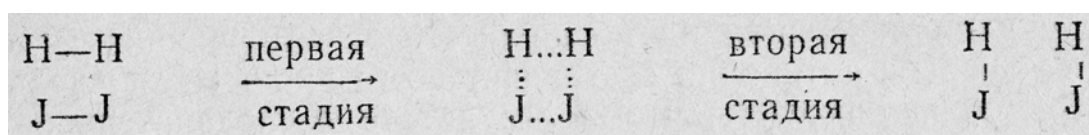
Свет можно рассматривать как поток частиц — фотонов, или квантов света, движущихся со скоростью 300 тыс. км/сек. Энергия фотонов, соответствующих видимой области, меняется от 40 ккал/моль для красного света до 80 ккал/моль для фиолетового света. Фотон неделим. Его нельзя «собрать» по частям — он может образоваться только сразу, целиком, в одной реакции.

Какие же количества энергии выделяются при химических реакциях? Следует вернуться к реакции водорода с иодом. Известно, что на разрыв связи между водородом и иодом (H—I) должна быть затрачена энергия, равная 71 ккал/моль. Точно такое же количество энергии выделится в обратном процессе — при образовании молекулы H—I из атомов H и I. В реакции водорода с иодом на каждую молекулу HI выделилась бы 71 ккал/моль, если бы реакция шла так, что сначала полностью разрывались связи H—H и I—I, а затем замыкались связи H—I:



Однако это очень невыгодный путь, поскольку на первой стадий нужно затратить очень большую энергию, т. е. как бы преодолеть высокий барьер. Этот барьер (его называют активационным барьером, или энергией активации) составляет 104 ккал/моль для разрыва связи H—H и 36 ккал/моль для разрыва связи I—I.

Уже в прошлом веке химикам стало ясно, что на самом деле реакции протекают иначе: одновременно с ослаблением разрывающихся связей происходит упрочнение образующихся:



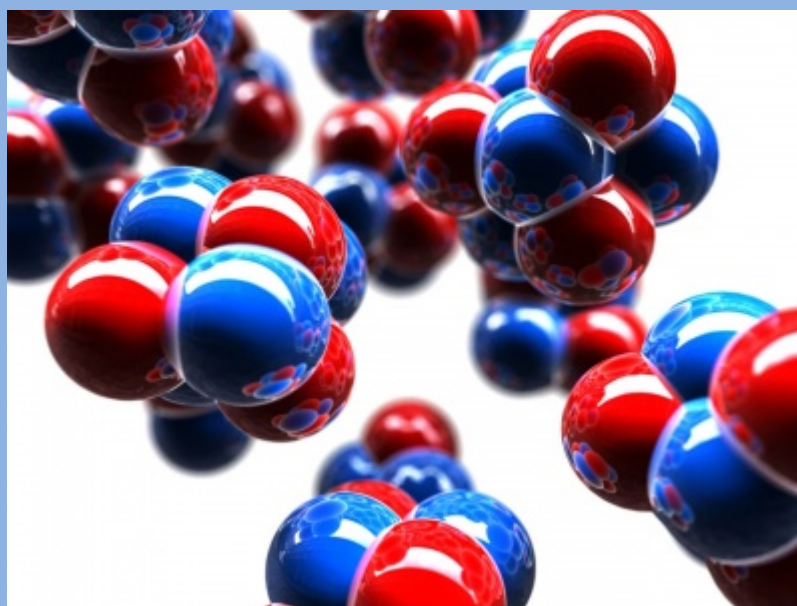
В промежуточном состоянии связи между атомами разорваны не полностью, а

лишь ослаблены. Ясно, что на это нужно затратить меньшую энергию, и барьер оказывается существенно ниже — 39 ккал/моль (это значение получено на опыте). Такую энергию молекулы могут получить даже за счет хаотического теплового движения, и система сравнительно легко «переваливает» через барьер.

Реакция водорода с иодом протекает именно так, как было рассказано. Казалось бы, так же должны идти и реакции водорода с другими галогенами — хлором и бромом.

Расчеты, однако, показывают, что активационный барьер для такой реакции был бы очень высок (это связано с большой энергией разрыва связей; например, для Cl—Cl она равна 58 ккал/моль, что на 22 ккал/моль больше энергии связи I—I), так что молекулы исходных реагентов не смогли бы его преодолеть.

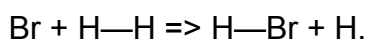
Но это не значит, что упомянутые реакции не происходят вовсе. Они идут и довольно быстро, но совсем другим путем — по так называемому цепному радикальному механизму.



fondosgratis.com.mx

### Цепные реакции

Для примера можно рассмотреть реакцию между водородом и бромом. Представим себе, что в одной из молекул брома разорвалась связь, соединяющая атомы брома, и образовались свободные атомы брома. Это очень активные в химическом отношении частицы и, встречаясь с молекулой H<sub>2</sub>, они способны оторвать от нее один из атомов:

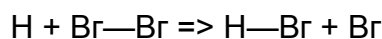


В этой реакции разрывается связь H—H и образуется связь H—Br. Вследствие



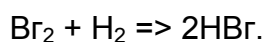
большой химической активности атома брома (его «ненасыщенности») энергия активации этой реакции мала (около 18 ккал/моль). Поэтому реакция идет довольно легко.

Далее, атом водорода, встречаясь с молекулой брома, образует молекулу бромистого водорода и атом брома:



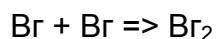
Атом водорода еще более активен химически, чем атом брома, а связь Br—Br гораздо слабее, чем связь H—H. Поэтому данная реакция идет еще быстрее, чем реакция Br с H<sub>2</sub>, ее энергия активации составляет всего лишь 1 ккал/моль,

Важно подчеркнуть, что в результате последовательного протекания этих двух реакций исчезают молекулы H<sub>2</sub> и Br<sub>2</sub> и появляются две молекулы HBr. Таким образом, все изменения, происшедшие в химической системе, могут быть описаны уравнением молекулярной реакции:



Однако на самом-то деле вместо одностадийной молекулярной реакции протекают одна за другой две атомных. В каждой из них преодолевается сравнительно небольшой активационный барьер.

Более того, цикл атомных реакций может повториться много раз, вовлекая в процесс все новые и новые молекулы водорода и брома и образуя при этом новые молекулы бромистого водорода. Таким образом, один атом брома, вступивший в игру, вызывает длинную последовательность или цепь реакций. Эти цепи не бесконечны: они обрываются, когда «пересекаются», т. е. когда атомы, вместо того чтобы прореагировать с молекулами, встречаются друг с другом и соединяются, образуя насыщенную молекулу:



«Длина» цепи иногда может быть очень большой — несколько миллионов «звеньев», т. е. несколько миллионов молекул продукта реакции на один радикал, начавший реакцию. Подавляющее большинство химических реакций представляют собой цепные процессы<sup>1</sup>, например, окисление органических веществ, многие виды полимеризации, крекинг нефтяных продуктов, горение, взрывы и т. д.

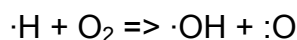
---

<sup>1</sup> Здесь не рассматриваются ионные реакции, в которых участвуют электрически заряженные частицы и которые также весьма распространены (особенно в растворах)

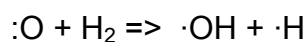


В реакциях водорода с галогенами «активными» частицами служат атомы (H, Br, Cl, F и т.д.). В других реакциях эту же роль могут играть целые группы атомов, обладающие свободной валентностью — так называемые свободные радикалы, например,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{CH}_3\cdot$  (точкой обозначают свободную валентность). Эти реакции называются *радикальными*.

Представление о цепном механизме было выдвинуто немецким химиком Боденштейном. В конце 20-х годов академик Н.Н. Семенов и английский ученый Хиншелвуд открыли новый тип цепных реакций — разветвленные цепные реакции. В этих процессах наряду с обычным развитием цепи имеются звенья, в которых появляется не один активный атом или радикал, а большее их число. Например, в радикально-цепной разветвленной реакции окисления (горения) водорода есть такая стадия:



В ней происходит «размножение» свободных валентностей: вместо одной (на атоме водорода) получаются три (одна — на радикале  $\cdot\text{OH}$ , две — на атоме кислорода). В дальнейших реакциях атома кислорода его свободные валентности «расходятся»:



и в целом вместо одного активного центра ( $\cdot\text{H}$ ) получаются три ( $\cdot\text{H}$  и два радикала  $\cdot\text{OH}$ ), каждый из которых может начать собственную цепь превращений (цепь разветвляется).

Многие химические реакции не являются одностадийными (как реакция иода с водородом), а представляют собой, как правило, довольно сложную последовательность стадий (были рассмотрены лишь наиболее простые случаи). Квант света неделим, и поэтому энергия, необходимая для возбуждения свечения, должна выделиться сразу, в одной стадии реакции. Поэтому при рассмотрении энергетики реакции нужно принимать во внимание не всю реакцию в целом, а отдельные ее стадии — элементарные реакции.

На рис. 1 в общем виде показана схема возникновения хемилюминесценции в элементарной реакции молекулы А—В с атомом С (пример: реакция молекулы хлора с атомом водорода). В исходном состоянии атом С изолирован, а атомы А и В связаны в

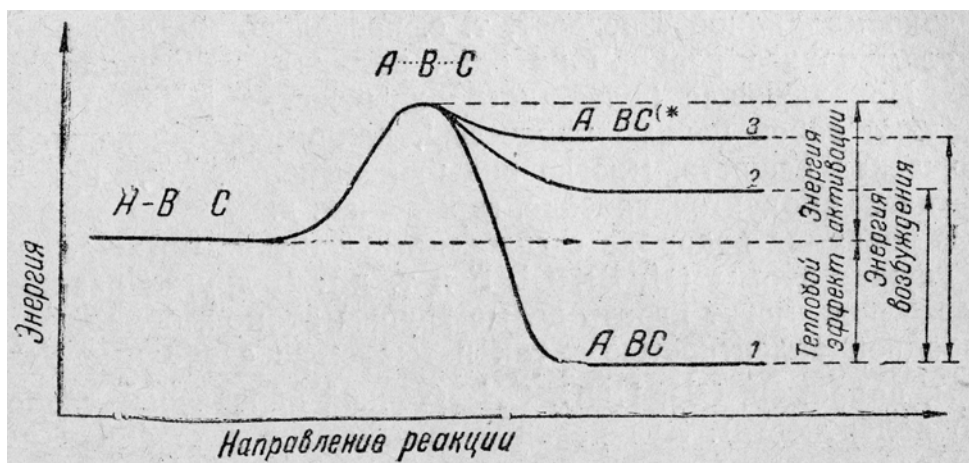


Рис. 1

молекулу. При образовании промежуточного комплекса  $A \cdots B \cdots C$  связь  $A-B$  ослабляется, но одновременно образуется связь  $B-C$ ; этот процесс требует затраты энергии (энергия активации). Комплекс перестраивается так, что связь  $B-C$  упрочняется, а связь  $A-B$  разрывается полностью. При этом выделяется энергия, равная сумме энергии активации и теплового эффекта. Если вся энергия теряется сразу (например, передается другим молекулам при столкновениях), то получается невозбужденный продукт  $B-C$ . Часть энергии может быть удержана как энергия возбуждения продукта (состояние  $BC^*$ ) и затем отдана в виде кванта света.

Таким образом, при хемилюминесценции в свет переходит энергия, не превышающая сумму энергии активации и теплового эффекта реакции. Прежде чем излучить эту энергию, молекула удерживает ее в виде внутренней энергии (энергии возбуждения).



### Что такое энергия молекулы?

Во-первых, это, как и у атома, энергия электронов, движущихся в поле ядер атомов, составляющих молекулу. Некоторые электроны движутся по молекулярным орбитам, связывающим два атома и более. Именно эти электроны осуществляют химическую связь. Поэтому их движение (и энергия) претерпевает сильные изменения в результате химической реакции, когда в молекулах разрываются одни связи и образуются другие.

Во-вторых, это энергия колебаний молекулы. В случае двухатомных молекул (например, HCl) колебание представляет собой периодическое удлинение и укорочение связи, соединяющей атомы (водорода и хлора). Многоатомные молекулы совершают более сложные колебательные движения.

В-третьих, это энергия вращения молекулы как целого вокруг осей, проходящих через центр тяжести.

Точное описание указанных видов движений и определение их энергии возможно лишь при помощи современной теории — квантовой механики. Ознакомление читателя с идеями, представлениями и методами этого раздела физики не может быть проведено на 2—3 страницах и автор не будет пытаться это сделать.

Из многочисленных результатов квантовомеханической теории атомов и молекул отметим самый главный: электронная, колебательная и вращательная энергия может принимать только вполне определенные (дискретные) значения — состояния с промежуточными значениями невозможны.

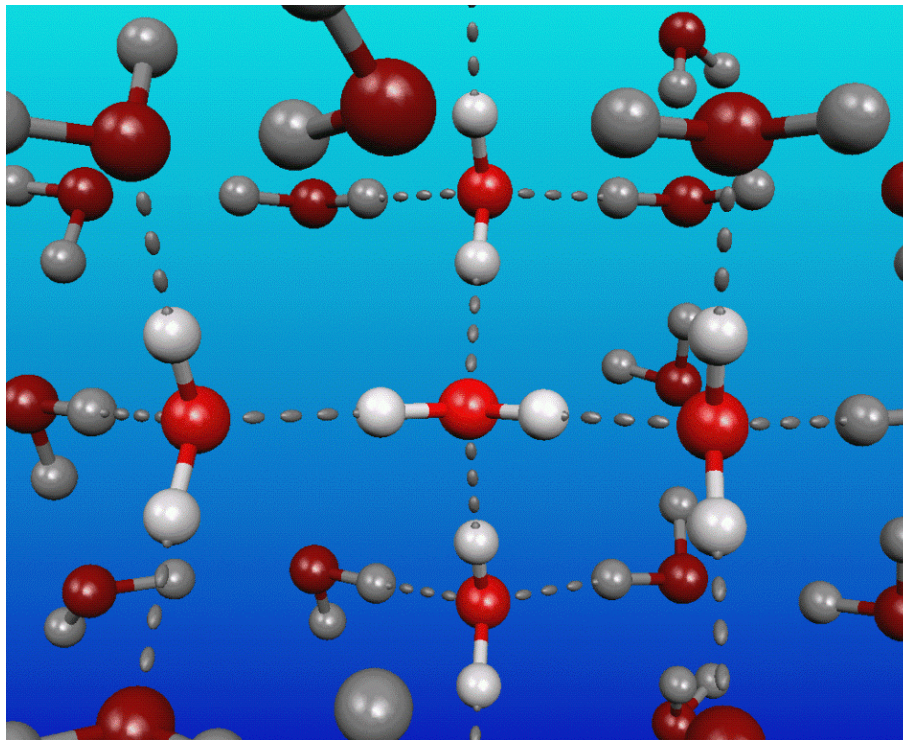
Таким образом, молекула или атом могут находиться лишь в состояниях с дискретными значениями энергии или, как говорят, на некоторых уровнях энергии. Уровни энергии принято изображать горизонтальными черточками, расположенными на высоте, равной, в определенном масштабе, значению энергии (см. рис. 1).

Расстояния между уровнями энергии, соответствующими разным видам энергии, различны.

Крупнее всего «ступеньки» электронной энергии — десятки и сотни ккал/моль. Расстояния между колебательными уровнями — порядка нескольких ккал/моль, а между вращательными — порядка десятых и меньше.

Допустим, что три уровня молекулы продукта ВС, показанные в правой части рис. 1, соответствуют различной электронной энергии (1 — невозбужденное, 2 и 3 — возбужденные состояния). Тогда, чтобы представить себе полную схему энергетических уровней, мы должны изобразить над каждым электронным уровнем набор колебательных уровней, разделенных ступеньками на порядок меньшими, чем

для электронных уровней. В свою очередь над каждым колебательным уровнем нужно дать последовательность вращательных уровней — с еще более мелкими ступеньками.



mbi-berlin.de

Каждая молекула имеет свой, неповторимый и строго определенный, набор электронных, колебательных и вращательных уровней, ибо величина ступенек энергии определяется в конечном итоге особенностями строения данной молекулы.

При поглощении света молекула переходит с одного из нижних уровней на один из верхних, а при испускании — наоборот. Такие переходы не могут, однако, осуществляться между любой парой уровней: очень многие комбинации пар уровней «запрещены» квантовомеханическими «правилами отбора» и не проявляются в поглощении и испускании.

Поэтому поглощение и испускание довольно резко зависит от длины волны (т. е. от энергии фотонов), и спектр также является неповторимой характеристикой данной молекулы, ее «отпечатком пальцев».

Нет необходимости касаться всех причин, по которым «запрещены» переходы между теми или иными уровнями. Можно сказать лишь об одном правиле отбора, запрещающем переходы между так называемыми синглетными и триплетными состояниями молекулы.

Связь между атомами в молекуле осуществляется парами электронов: простая связь — одной парой, двойная — двумя и т. д. У каждого электрона имеется собственный (спиновый) механический момент количества движения (а также связанный с ним магнитный момент), который характеризуется определенным



численным значением<sup>2</sup> и направлением.

Если спины электронов, участвующих в связи, имеют взаимопротивоположные направления, то суммарный спин равен нулю, и такое электронное состояние называется синглетным (одиночным).

Если спины направлены одинаково, то суммарный спин равен  $S = s + s = 1/2 + 1/2 = 1$  и состояние называется триплетным (тройным, так как в магнитном поле триплетный уровень энергии расщепляется на три).

Нетрудно видеть, что запрет, налагаемый на синглет-триплетные переходы, означает, что не могут происходить переходы с переворачиванием спина одного из электронов. Практически, однако, синглет-триплетные и триплет-синглетные переходы происходят, но их вероятность очень мала — на несколько порядков меньше, чем вероятность синглет-синглетных и триплет-триплетных переходов

У всех органических молекул основное состояние 1 (см. рис. 1) — синглетное, следующее по высоте состояние 2—триплетное, а возбужденное состояние 3 — синглетное. Таким образом, переходы 1—3 и 3—1 «разрешены», а 1—2 и 2—1 «запрещены» или, лучше сказать, маловероятны. Отметим, что переход 3—1 называют флуоресценцией, а переход 2—1 — фосфоресценцией (общее название — люминесценция).

Схема хемилюминесценции, показанная на рис. 1, вполне годится и для того случая, когда 1, 2 и 3 представляют собой колебательные уровни. С наибольшей вероятностью идут переходы между соседними колебательными уровнями (так называемые основные тона), переходы через одну ступеньку и более (обертоны) маловероятны.

Таким образом, в хемилюминесценции многое зависит от того, в каком состоянии (на каком уровне) окажется молекула продукта, которая образовалась в реакции и которая несет в себе энергию, выделившуюся в результате перестройки связей и изменения характера движения электронов. Именно это играет основную роль в дальнейшей судьбе возбужденной молекулы

### Две стадии хемилюминесценции

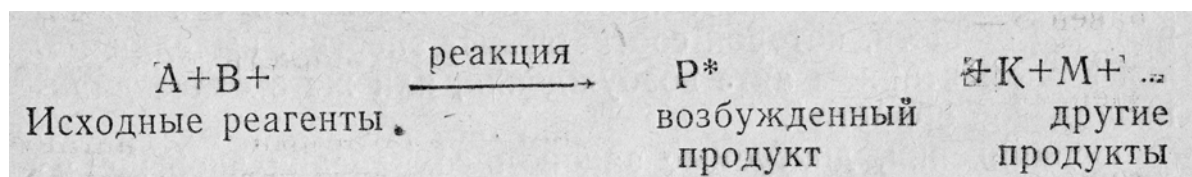
Из предыдущего изложения следует, что процесс хемилюминесценции можно разделить, на две стадии.

Стадия возбуждения — образование в химической реакции богатой энергией

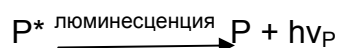
---

<sup>2</sup> Механический спиновый момент количества движения можно рассчитать по формуле:  $h/2\pi[s(s+1)]^{1/2}$  где  $h=6.6 \cdot 10^{-27}$  эрг-сек – постоянная Планка, а  $s= 1/2$ . Спиновое квантовое число  $s$  часто называют просто спином.

частицы (продукта реакции Р) в том состоянии (Р\*) из которого возможен излучательный переход:



Стадия люминесценции — переход возбужденной молекулы Р\* в нормальное состояние Р с излучением фотона:



Если каждую стадию процесса характеризовать соответствующим квантовым выходом, то это позволяет сразу же написать выражение, связывающее экспериментально определяемые величины — интенсивность свечения и скорость реакции:

$$I = \eta_{\text{P}} \eta_{\text{P}}^{\text{возб}} w$$

Здесь скорость реакции  $w$  — число молекул продукта, образующихся в единицу времени в единице объема; квантовый выход возбуждения  $\eta_{\text{P}}^{\text{возб}}$  — отношение числа возбужденных молекул продукта к общему числу образующихся молекул; квантовый выход люминесценции  $\eta_{\text{P}}$  — отношение числа молекул Р\*, 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  $\eta_{\text{P}} \eta_{\text{P}}^{\text{возб}}$  — к.п.д. преобразования энергии химической реакции в излучение — для разных реакций различается во много раз: от нескольких процентов (для небольшого числа реакций) до  $10^{-8}$ — $10^{-10}$  и даже  $10^{-15}$ . Выход, близкий единице, получен лишь для одной реакции — реакции ферментативного окисления сложного органического соединения, выделенного из органов светящегося насекомого.

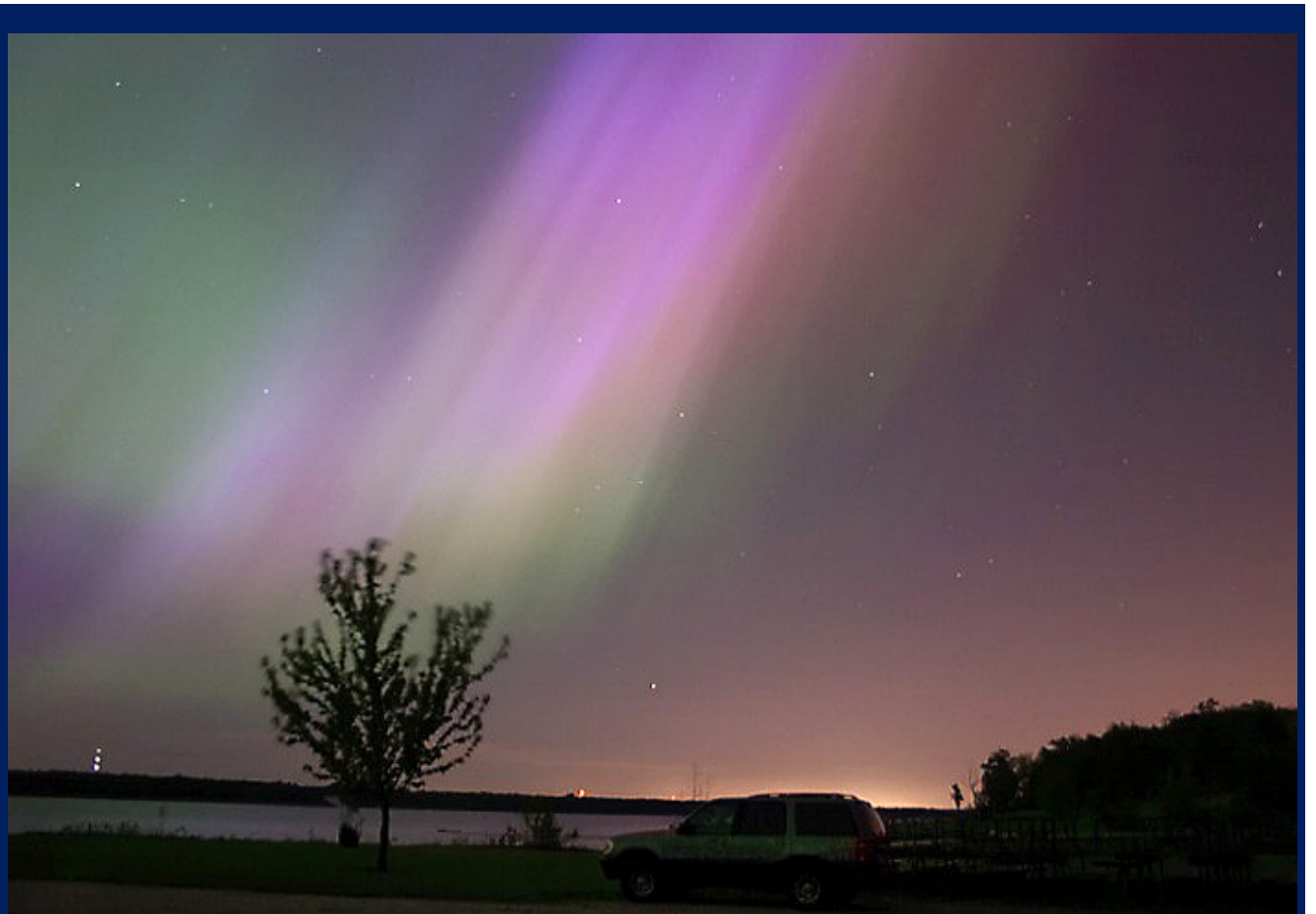
Малая яркость хемилюминесценции не удивительна, и ее можно понять, если рассмотреть в общем виде особенности явления.

Хемилюминесценция — неравновесный процесс. В зоне химической реакции интенсивно идет дезактивация богатых избыточной энергией продуктов реакции.



**Полярное сияние – люминесценция молекул кислорода и азота в верхних слоях атмосферы под действием солнечного ветра** [mozg.by](http://mozg.by)











Противоположный процесс — накопление энергии нескольких элементарных актов на одной частице — маловероятен, особенно в жидкой фазе, где велика частота дезактивирующих соударений с окружающими молекулами. Мы уже говорили о том, что в энергию возбуждения может перейти энергия, численно равная сумме теплового эффекта и энергии активации. Поэтому хемилюминесценция должна наблюдаться в той спектральной области, которой соответствует энергия, выделяющаяся в элементарном акте возбуждения, или же в более длинноволновой области<sup>3</sup>.

Ограничения, диктуемые законом сохранения энергии, не являются единственными для хемилюминесцентных реакций. В элементарных химических реакциях должно соблюдаться квантовомеханическое правило сохранения спина 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 превалируют другие элементарные процессы, для которых в начальном и конечном состояниях суммарный спин одинаков. Изменение суммарного спина может быть одной из причин низкого выхода хемилюминесценции.

---

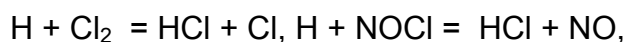
<sup>3</sup> Ниже мы обсудим исключения из этого правила, когда две возбужденные молекулы высвечивают один «объединенный» квант света.



Другой причиной малой яркости хемилюминесценции может быть интенсивное протекание процессов, конкурирующих с люминесценцией возбужденной молекулы: дезактивация тушителями, внутренняя дезактивация, перенос энергии. Это способствует установлению равновесия с окружающей средой. Правда, оно устанавливается не сразу и неодинаково быстро для разных видов движений (движения электронов, колебаний и вращений молекул, движения молекулы как целого). Если для данного вида движения равновесие уже установилось, то интенсивность этого движения можно формально характеризовать определенной температурой. Часто получается, что электронная, колебательная и вращательная температуры оказываются разными и превышающими температуру опыта.

### **Свечение в газовых реакциях**

Все эти особенности хемилюминесценции проявляются особенно четко в газофазных реакциях, если они проводятся при различных давлениях реагентов. Чем ниже давление, тем меньше число столкновений и тем лучше сохраняется первичное распределение продуктов по энергетическим состояниям. Например, в реакциях атомов водорода с хлором и хлористым нитрозиллом



подробно изучавшихся проф. Дж. Поляни и его сотрудниками (Торонто, Канада), наблюдается инфракрасная хемилюминесценция, соответствующая переходам между колебательными уровнями молекул. HCl, Распределение молекул HCl по колебательным уровням основного электронного состояния оказалось равновесным, температурным при давлении 0,2 мм рт. ст. Однако при меньшем давлении ( $10^{-2}$  мм рт. ст.) обнаружилось резко неравновесное распределение. Оказалось, что в этих реакциях различные колебательные состояния образуются с существенно разной скоростью, которая тем выше, чем ниже колебательный уровень. Столкновения, роль которых с ростом давления увеличивается, выравнивают распределение и делают его равновесным. Этим объясняется результат эксперимента, с первого взгляда очень странный: при высоком давлении заселяются более высокие колебательные уровни (до девятого), чем при низком давлении (только до четвертого).

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. Хотя опыты проводятся при комнатной температуре, колебания молекул оказываются такими же интенсивными, как и в молекулах, нагретых до двух с половиной тысяч градусов!

Нужно отметить, что в газофазных реакциях хемилюминесценция обследована наиболее полно, чему несомненно способствовали следующие особенности этих реакций: сравнительная простота химического механизма газовых реакций; высокая интенсивность свечения; простота структуры излучающих продуктов (атомы и легкие молекулы). Чем проще молекула, тем проще ее спектр и тем легче по спектру исследовать условия появления возбужденной частицы и ее дальнейшие превращения.

Свечение пламен систематически используют для изучения кинетики реакций, а химическое возбуждение — в качестве метода получения возбужденных молекул и исследования их свойств. Только этим способом и удается зарегистрировать спектры химически нестабильных частиц ( $C_2$ , HCO, ClO, ClF и т. п.), поскольку в заметных количествах они могут быть накоплены лишь в условиях интенсивно идущей химической реакции.

Если в прошлом исследования газофазной хемилюминесценции носили главным образом качественный характер, то теперь отмечается совершенно определенное стремление исследователей к точному количественному изучению явления или использованию его как количественного метода.



layoutsparks.com



## Хемилюминесцентное титрование

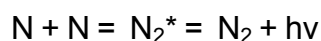
Для примера можно рассмотреть метод так называемого хемилюминесцентного титрования, позволяющий следить за концентрацией химически активных частиц — атомов и радикалов. Часто изучение реакций атомов и радикалов проводят так. Активные частицы получают в электроразрядной трубке, а затем «вытягивают» из зоны разряда по длинной стеклянной трубке, присоединенной одним концом к разрядной трубке, а другим — к насосу. Например, при разряде в кислороде получают атомы кислорода. Сбоку к трубке припаяны вводы, через них можно подавать вещество, реакцию которого с активными частицами (в данном случае атомами кислорода) исследуют. Чем быстрее идет эта реакция, тем резче снижается концентрация атомов кислорода вдоль трубы.

По хемилюминесценции с большой точностью удастся определить концентрацию атомов как функцию расстояния от места введения реагента. Для этого через дополнительные вводы, расположенные один за другим вдоль трубы, подают окись азота. Взаимодействие окиси азота с атомами кислорода дает молекулы двуокиси азота:

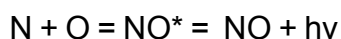
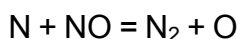


Энергия, выделяющаяся в реакции, достаточна для возбуждения электронных уровней  $\text{NO}_2$ . Возбужденная двуокись азота обнаруживается по характерному желто-зеленому свечению; его интенсивность пропорциональна концентрации атомов кислорода в месте введения  $\text{NO}$ . Это позволяет проследить за тем, как меняется концентрация кислорода вдоль трубы.

Окисью азота можно титровать и атомы азота; при этом соломенно-желтое свечение реакции



заменяется синей хемилюминесценцией возбужденной молекулы окиси азота, появляющейся в результате следующих реакций, протекающих одна за другой

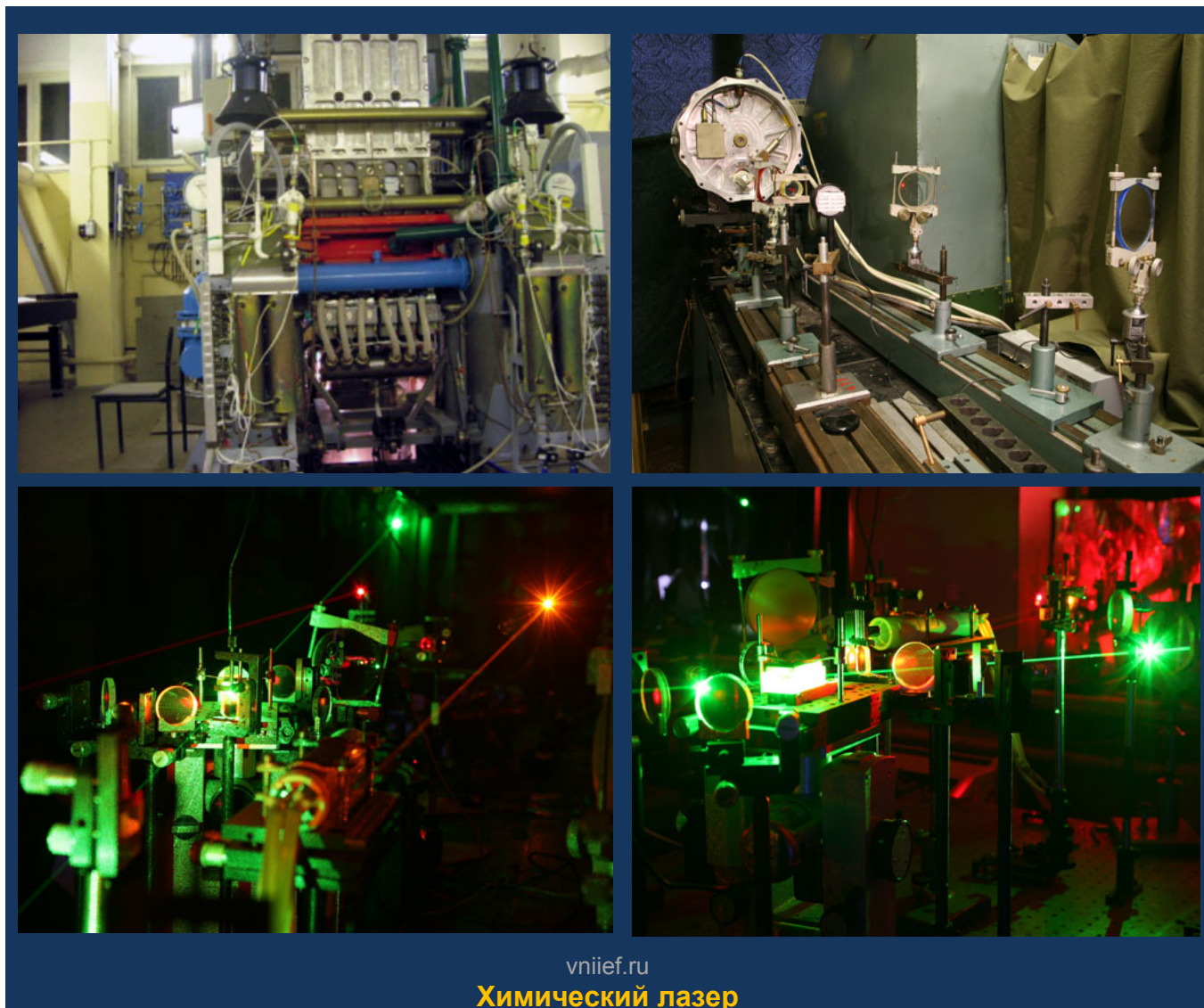


Определение скоростей реакций атомов и радикалов, исследование их реакционной способности имеют большое значение. Эти частицы образуются в верхних слоях атмосферы под действием солнечной радиации и играют большую роль в процессах горения и взрыва.

## Химический лазер

Одним из наиболее быстроразвивающихся направлений современной физики является создание и применение квантовых генераторов — лазеров.

Слово лазер составлено из начальных букв написанного по-английски определения того эффекта, который происходит в лазере: «усиление света при помощи вынужденного испускания излучения». Эффект заключается в том, что квант света, взаимодействуя с возбужденной частицей, «вынуждает» ее отдать энергию возбуждения в виде кванта с той же энергией и направлением распространения, что и у «вынуждающего» кванта.



Как известно, для получения эффекта необходимо, чтобы из двух возможных энергетических состояний частицы (молекулы, атома, иона) в состоянии с большей энергией находилось большее число частиц. Переходя из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией, частицы испускают кванты света, причем, подбирая соответствующие условия эксперимента, можно добиться, чтобы эти переходы произошли одновременно. При этом получается мощный и узконаправленный пучок света.

При обычных условиях в состоянии с большей энергией находится меньшее число частиц. Необычную (инверсную) заселенность состояний создают путем какого-либо

воздействия. Чаще всего используют поглощение света от вспомогательного источника большой мощности (этот способ создания инверсной заселенности называется «оптической накачкой»). Почти одновременно с появлением лазеров с оптической накачкой стали предпринимать попытки создания лазеров с химической накачкой, в которых инверсная заселенность уровней получалась бы за счет энергии химической реакции. Еще в 1961 г, Дж. Поляни предположил, что подходящей для этой цели реакцией является взаимодействие атомов водорода с молекулами хлора (см. выше стр. 15), Однако лишь в 1965 г, американские физико-химики Дж. Каспер и Дж. Пиментел (Калифорнийский университет, г. Беркли) сообщили о первой удачной попытке создания лазера, работающего за счет энергии химической реакции. Схема их опыта такова. В кварцевую трубку длиной 60 см и диаметром 13 мм помещают газовую смесь Cl и H<sub>2</sub>. Под действием света от вспомогательной импульсной лампы молекулы хлора распадаются на атомы. Атомы хлора, реагируя с молекулами водорода, дают молекулы HCl и атомы водорода. Выделяющаяся при реакции атомов H с Cl<sub>2</sub> энергия в значительной степени реализуется как энергия колебательно-вращательного движения молекулы HCl. У каждой молекулы имеется набор (последовательность) состояний—уровней энергии, соответствующих различной интенсивности колебательного и вращательного движений. В результате реакции некоторые из этих уровней заселяются больше, чем расположенные ниже уровни. Переход между упомянутыми парами уровней и дает интенсивную вспышку. Спектр вспышки состоит из нескольких узких линий в инфракрасной области (3,6—3,8 мк), которые появляются одна за другой с интервалом в несколько микросекунд.

### **Хемилюминесценция жидкофазных реакций**

Рассмотрим теперь более сложные и менее изученные примеры хемилюминесценции реакций, протекающих в растворах.

В жидкой фазе из-за большого числа столкновений колебательное возбуждение очень быстро теряется, а вращательная структура уровней энергии отсутствует. Вероятно, именно поэтому до сих пор не известны случаи колебательных и вращательных переходов при хемилюминесценции в растворах, а в тех случаях, когда были получены и интерпретированы спектры хемилюминесценции, они оказывались электронными спектрами испускания продуктов реакции. Уже из общего рассмотрения (стр. 5—14) и ознакомления с результатами исследования свечения газофазных реакций следует, что химическое свечение представляет собой довольно сложное явление, которое определяется, с одной стороны, кинетикой и механизмом реакции, а



с другой — люминесценцией возбужденных молекул и вторичными физическими процессами с их участием.

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

### **Краткий исторический очерк**

Химическая кинетика и учение о люминесценции сформировались во второй четверти XX века. Большой вклад в развитие химической кинетики внесла школа академика Н. Н. Семенова, а в развитие учения о люминесценции — школа академика С. И. Вавилова и школа академика А. Н. Теренина. Что касается светоизмерительной техники, то лишь буквально в 1950-60-х разработаны удобные и чувствительные детекторы и схемы регистрации, позволяющие, быстро и точно измерять слабые световые потоки.

Не удивительно поэтому, что существенный прогресс в изучении хемилюминесценции был достигнут лишь в 1960-х, хотя исследования этого явления и имеют многовековую историю.

Хемилюминесценция в живой природе, или биолюминесценция (свечение рыб, червей, насекомых, моллюсков, грибов, гнилого дерева), не могла не привлечь внимания людей, и это нашло свое отражение в устном и письменном творчестве разных народов.

Вспомните «горящие» камни, сияние, исходящее от богов и волшебников, светящиеся цветы, пни, деревья, столь часто встречающиеся в сказках, легендах и поверьях. Так, например, сибирская народность — селькупы верили, что под землей находятся семь пещер, в которых живут души умерших, и что пещеры освещаются не солнцем и луной, а тусклым светом гниющего дерева. Согласно легенде одного из индейских племен, деревья, когда они только что появились на земле, умели разговаривать, но не могли гореть, потому что не было огня. Огонь был распространен по Земле лисицей, взявшей его от большого костра, который был зажжен светлячком.

Такого рода легенды встречаются у многих живших у морей народов, для которых было привычным явление «горящего моря», в то время как другие народы считали источником огня молнию.

Не случайно, что упоминаний о светящихся животных нет ни в Библии, ни в Талмуде, ни в Коране — светящиеся животные любят сырость и чрезвычайно редко

попадают на Среднем Востоке, где и зародились религии христиан, евреев и мусульман.

Зато в древних книгах Индии, Китая и Японии часто можно встретить описания светящихся червей, мух и грибов. Первое из них — в Книге од, изданной в Китае в XV—X веках до н. э. Возможно, что древним китайцам было известно и свечение фосфора.

Упоминания о биолюминесценции встречаются у древнегреческого философа Аристотеля, а более подробные описания — у древнеримского ученого 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, особенно, пороховых погребов (взрывобезопасность!). Но они пытались научиться консервировать живые организмы, чтобы в любой момент можно было бы снова вызывать их свечение. Успеха эти попытки, естественно, не имели.



Белый фосфор впервые получил гамбургский алхимик Хенниг Бранд в 1669 году

Довольно подробные описания светлячков, светящихся червей, рыб и т. п. оставил доминиканский монах Альберт Магнус (Альбрехт Больштадтский, живший в 1225—1294 гг.).

Однако следует отметить, что в средние века в связи с общим застоем в науке не было новых открытий и в области изучения свечения живых организмов.

Лишь в XV и XVI веках в связи с пробуждением активности во всех областях знания и великими географическими открытиями было обнаружено много новых, до того неизвестных светящихся животных: южноамериканский («железнодорожный», как его теперь называют) светящийся червь, (см. обложку), сороконожки, ряд светящихся насекомых Нового Света. Много раз было описано (хотя и не объяснено) свечение моря.

С большим интересом относился к люминесценции английский философ Фрэнсис Бэкон (1561 — 1626 гг.). Он неоднократно задумывался над связью тепла и огня со светом. «Мы должны понять, — писал он, — почему одни тела воспламеняются и, будучи нагреты, дают свет, а другие не дают. Железо, металл, камни, стекло, дерево, масло, сало, будучи внесены в огонь, дают пламя или же раскаляются докрасна. Однако вода и воздух, даже очень сильно нагретые, не светятся даже самым слабым светом... В то же время вода может светиться, например морская вода, если ударить по ней веслом. Мы должны понять также, какое сходство имеют пламена и горючие тела со светящимися червями и мухами, с глазами некоторых существ в темноте, со свечением при раскалывании сахара»<sup>4</sup>.

Первым, кто научно подошел к явлению хемилюминесценции был Роберт Бойль (1627—1691 гг.). Свои исследования Бойль начал с подробного изучения сходства и различия между свечением горящего и гниющего дерева. «Сходство...— писал Бойль, — заключается в том, что раскаленный уголь и гнилое дерево светят собственным светом; свечение обоих исчезает при отсутствии воздуха: как горящий уголь не тушится струей воздуха, так и кусок светящегося дерева. Различие в том, что свет угля будет совершенно потушен при удалении воздуха и не появляется вновь при впускании воздуха под колокол воздушного насоса, свет гнилого дерева возобновляется, хотя бы воздух был удален на несколько часов»<sup>5</sup>. Таким образом, Бойль впервые установил факт стимулирующего влияния кислорода на хемилюминесценцию и вплотную

<sup>4</sup> Цит. по книге Гарвея «История люминесценции», Филадельфия, 1957. Конечно, сейчас на многие из вопросов, поставленных Бэконом, дан подробный и окончательный ответ. В частности, стоит лишний раз напомнить, что «свечение» глаз кошек представляет собой просто направленно отраженный свет. Однако природа свечения при раскалывании сахара пока еще не выяснена.

<sup>5</sup> Цитировано по статье Б. Я. Свешникова в журнале «Природа» 1941, № 2, стр. 16.



подошел к представлению о биохемилюминесценции как о явлении, сопровождающем процесс медленного окисления. Бойлем подробно было обследовано и свечение фосфора. Это исследование нужно считать первой работой по собственно хемилюминесценции — до Бойля изучалось свечение только в живых организмах или в полученных из них препаратах.

В XVIII и XIX веках 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 века — Траутц, П. П. Шорыгин, Гарвей, Ломмель.

К 30-м годам XX века было уже известно значительное количество веществ, способных давать свечение при определенных реакциях — преимущественно реакциях окисления сильными окислителями, а также кислородом. Очень интенсивным свечением сопровождается окисление перекисью водорода 3-аминофталгидразида («люминола») и нитрита N,N'-диметилакридилия («люцигенина»), а также окисление сильными окислителями некоторых металлоорганических соединений (так называемых реактивов Гриньяра). Высокая яркость свечения в этих реакциях связана либо с большой скоростью протекания экзотермических процессов, либо с высоким выходом, т. е. с эффективным преобразованием химической энергии в световую. Очевидно, что эти условия не выполняются в реакциях, идущих при умеренных температурах (невысокие скорости) и с образованием продуктов, неспособных эффективно люминесцировать (низкие выходы). Поэтому многие реакции должны сопровождаться не яркой, а малоинтенсивной хемилюминесценцией, даже если они включают стадии, в которых выделяется порция энергии, эквивалентная световым квантам видимой области. В то же время ясно, что не существует принципиального, качественного различия между системами с яркой и слабой хемилюминесценцией, и свечение может регистрироваться во многих медленных, «обычных» реакциях, если только при этом используется достаточно чувствительный детектор.

Вопрос о широкой распространенности хемилюминесценции неоднократно ставился на протяжении последнего пятидесятилетия. Он возникал каждый раз, когда появлялись новые методики измерения света.

В начале XX века Траутц и П. П. Шорыгин опубликовали обширное исследование, в котором перечислено большое количество реакций неорганических и органических соединений, сопровождающихся хемилюминесценцией. Свечение наблюдалось адаптированным (привыкшим к темноте) глазом. Через некоторое время в практику исследований хемилюминесценции была введена фотографическая методика, однако она применялась для изучения реакций с более или менее ярким свечением.

Новые подтверждения широкой распространенности хемилюминесценции были получены до второй мировой войны во Франции в работах Рене Одюбера и его сотрудников. В то время уже существовали счетчики Гейгера—Мюллера, чувствительные к весьма малым потокам ультрафиолетовой радиации (100—200 и даже 10 фотонов/см<sup>2</sup> сек). С их помощью Одюбер обнаружил исключительно слабое ультрафиолетовое излучение от многих реакций, таких, как реакция нейтрализации сильных кислот сильными щелочами, гидратация и дегидратация хининсульфата, ряд окислительно-восстановительных реакций: автоокисление бисульфита, окисление органических веществ перманганатом, хромовой кислотой, бромом и иодом, анодном окислении алюминия, магния и кремния. Число фотонов, испускаемых за 1 сек с 1 см<sup>2</sup> поверхности, не превышало 10000—15000 (в отдельных случаях 70000—100000). Соответственно выход хемилюминесценции был порядка 10<sup>-14</sup>—10<sup>-15</sup> квантов на акт реакции, т. е. крайне низок.

В конце 30-х годов Одюбер прекратил исследования хемилюминесценции и больше к ним не возвращался. Одна из его последних работ по хемилюминесценции заканчивается словами: «При нынешнем состоянии исключительно неблагодарного и трудного по технике метода не удивительно, 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»<sup>6</sup>.

В последующие годы стали широкодоступны высокочувствительные приемники света — фотоэлектронные умножители. Их применение сразу же позволило 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, Швеции, США и ФРГ.

Свечение в видимой области спектра было зарегистрировано, например, в следующих реакциях:

- \*озонирование углеводов;
- \*термический распад перекисей, гидроперекисей, азосоединений в растворах;
- \*термический распад и окисление в газовой фазе перекисей, гидроперекисей, алкилиодидов, алкилнитритов, азотной кислоты, нитрометана, ацетальдегида, этилгипонитрита;
- \*электролиз этанола, уксусной кислоты, уксуснокислого калия, натриевых солей уксусной, пропионовой, лимонной, винной кислот, реактивов Гриньяра,

<sup>6</sup> Успехи химии», 1938, т. 7, № 12, стр. 1858

аминокислот и ряда других органических веществ;

\*окисление кислородом углеводородов и других, органических соединений в растворах;

\*конденсация хлорангидридов кислот с аминами, поликонденсация (реакция получения нейлона);

\*окислительная деструкция полипропилена и других полимеров;

\*окисление мочевины гипогалогенитами;

\*разложение перекиси водорода;

\*взаимодействие перекиси водорода с хлористым оксалилом, гипогалогенитами, пирогаллолом, молекулярным хлором;

\*реакция переноса электрона от анионрадикала к катион-радикалу ароматических веществ;

\*нейтрализация сильных кислот щелочами;

окисление кислородом тетраакис- (диметиламино) -этилена;

\*реакция перекисей с аминами.

Таким образом, хемилюминесценция была обнаружена в большом числе реакций самых различных классов и типов.

### **Реакции с яркой хемилюминесценцией**

**Окисление люминола.** Впервые свечение люминола наблюдал немецкий химик Альбрехт в 1928 г. Этой реакции посвящена большое число работ по жидкофазной хемилюминесценции. Обстоятельные статьи появляются и сейчас. Тем не менее в хемилюминесценции этой реакции остается много неясного и, как подметил один из современных исследователей хемилюминесценции, член английского Королевского общества д-р Боуэн, большинство проделанных работ «имело результатом просто показ того, насколько сложно явление и как трудно его изучать».

Благодаря большой яркости свечения люминола в данном случае не возникает необходимости в использовании светосильной и высокочувствительной аппаратуры и для измерения интенсивностей и спектров свечения могут быть применены обычные фотометры и спектральные приборы.

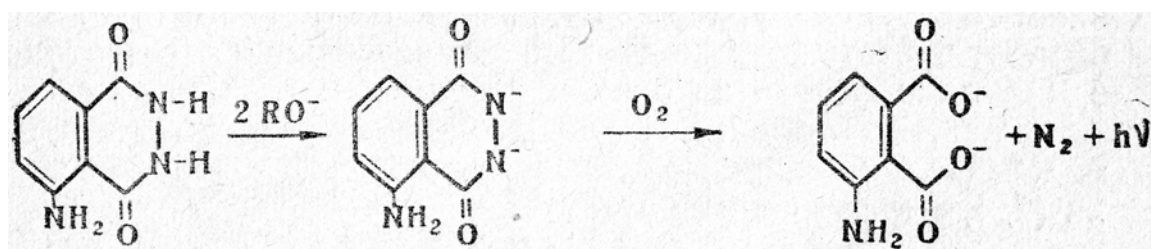
Хемилюминесценцию люминола и родственных соединений изучали, как правило, в сложной смеси, состоящей из воды (растворитель), гидрата окиси калия или натрия, перекиси водорода, гидразида и «активирующего агента» — сильного окислителя типа гипохлорита натрия или феррицианида калия (красной кровяной соли) или же металла переменной валентности. В ряде работ свечение исследовали в отсутствие перекиси водорода; в этом случае требовалось введение молекулярного кислорода и интенсивность была понижена.



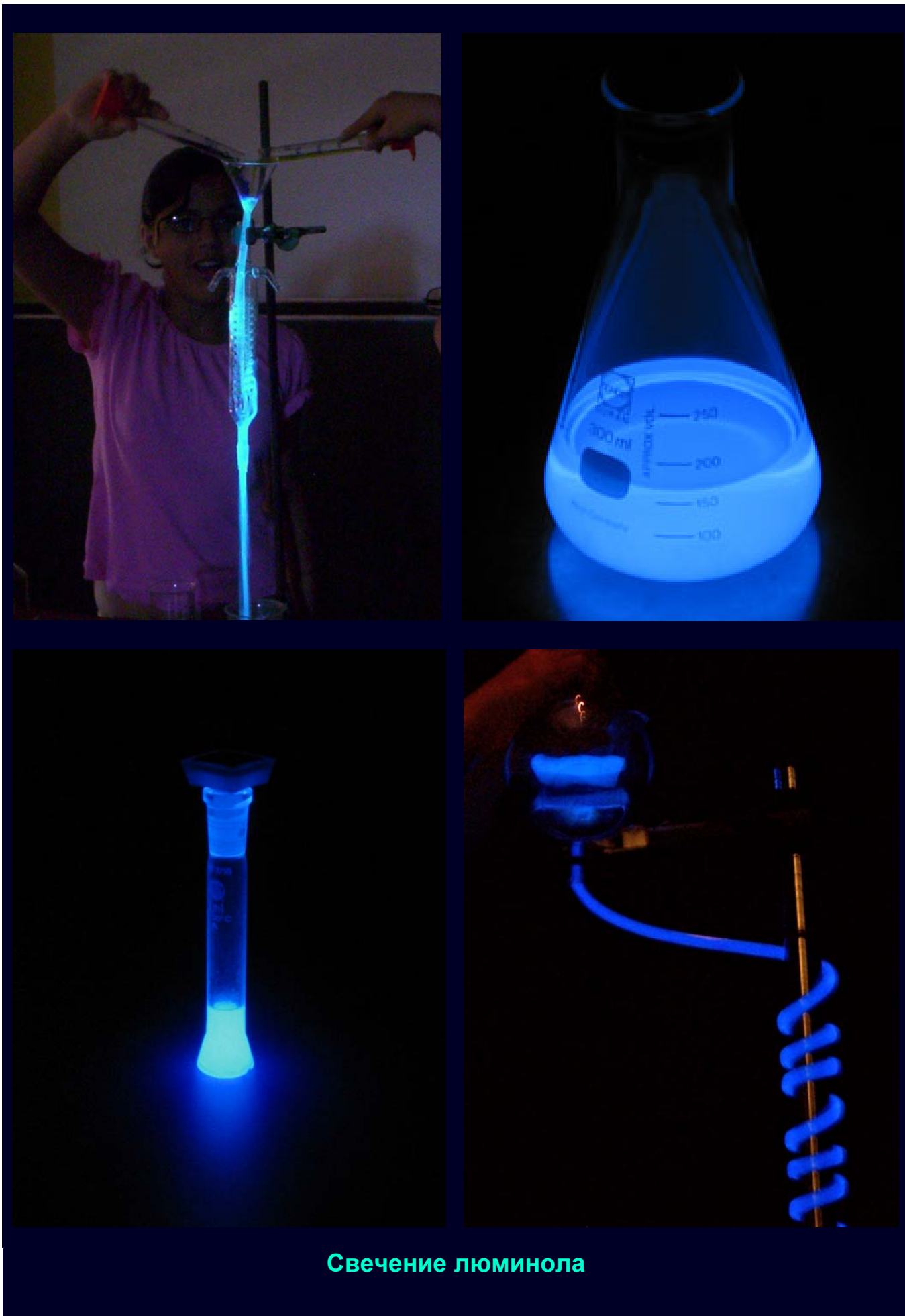
Свечение усиливается при добавлении веществ, распадающихся на свободные радикалы, — инициаторов. Напротив, введение соединений, перехватывающих радикалы, — ингибиторов — ослабляет хемилюминесценцию. Эти факты указывают на возможное участие свободных радикалов в реакции. С этой точки зрения катализатор, необходимый для свечения, способствует разложению перекиси водорода или же какого-либо промежуточного реагента на радикалы. Академик Академии наук УССР А. К. Бабко методом физико-химического анализа показал, что люминол образует с катализаторами (солями меди) комплексы, которые являются активными компонентами процесса возбуждения, так как выделяют при реакции с  $H_2O_2$  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).

Недавно американский химик Уайт показал, что в сильно полярных, слабо кислых растворителях (например, диметилсульфоксиде и диметилформамиде) для свечения люминола необходимы только кислород и основание. Яркость в диметилсульфоксиде значительно выше, чем в воде (квантовый выход примерно 0,1). Относительная простота химической системы позволила исследовать механизм реакции и свечения. В продуктах были найдены азот и аминифталат-ион (до 90%).

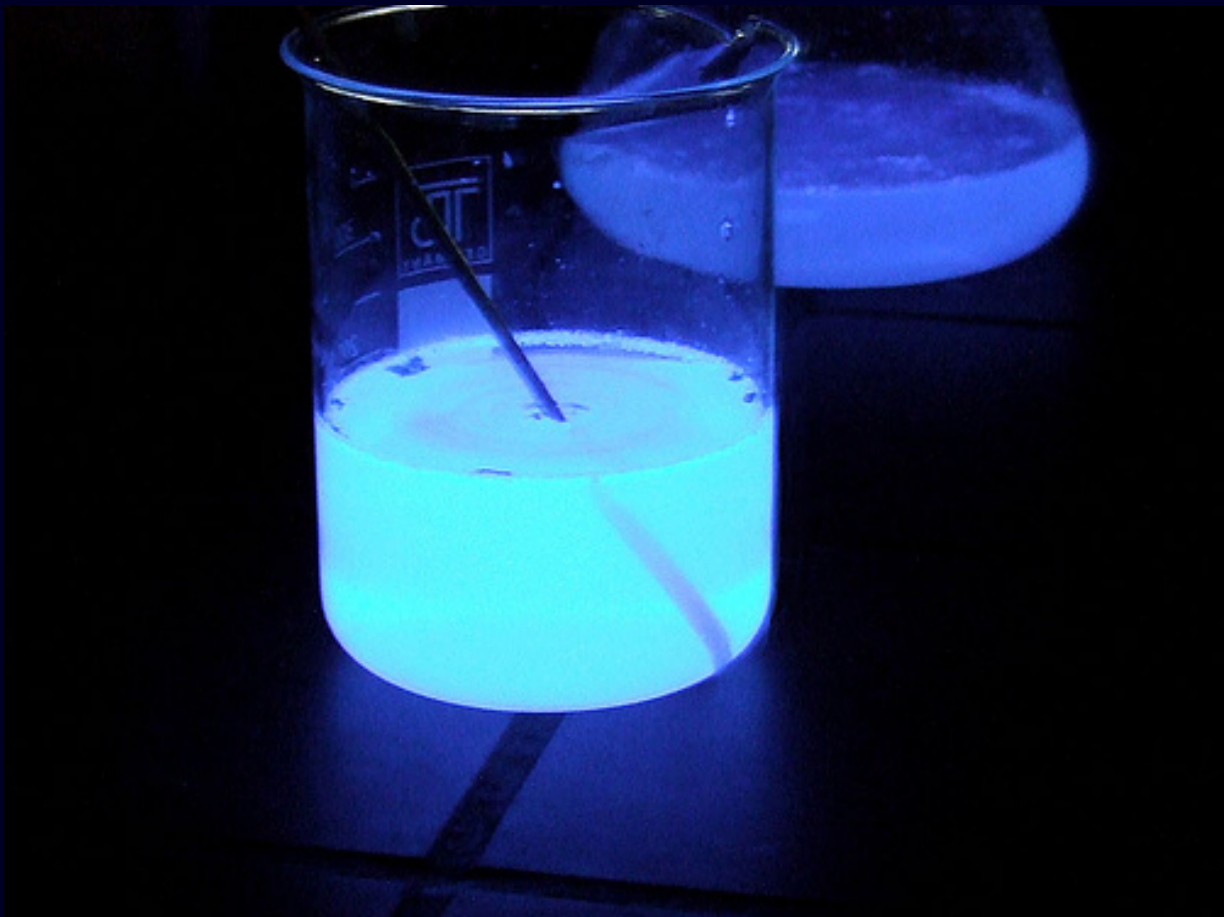
По-видимому, аминифталат-ион и является продуктом стадии, в которой освобождается энергия и происходит возбуждение. В целом механизм хемилюминесценции люминола может быть представлен, по Уайту, следующей схемой:



Энергетический эффект реакции составляет примерно 90 ккал/моль (оценено по балансу энергий связей). Это согласуется со спектром свечения, максимум которого расположен при 480 нм, что отвечает 60 ккал/моль. В основном экзотермичность реакции связана с образованием молекулы азота, и поэтому, скорее всего, эмиттер возбуждается именно в стадии образования азота. С этой точки зрения возбуждение фталат-иона очень вероятно. Поскольку выход флуоресценции фталат-иона составляет 5—10%, то нетрудно рассчитать, что выход возбуждения довольно высокий — не менее 50% молекул продукта получают в возбужденном состоянии.



Свечение люминола

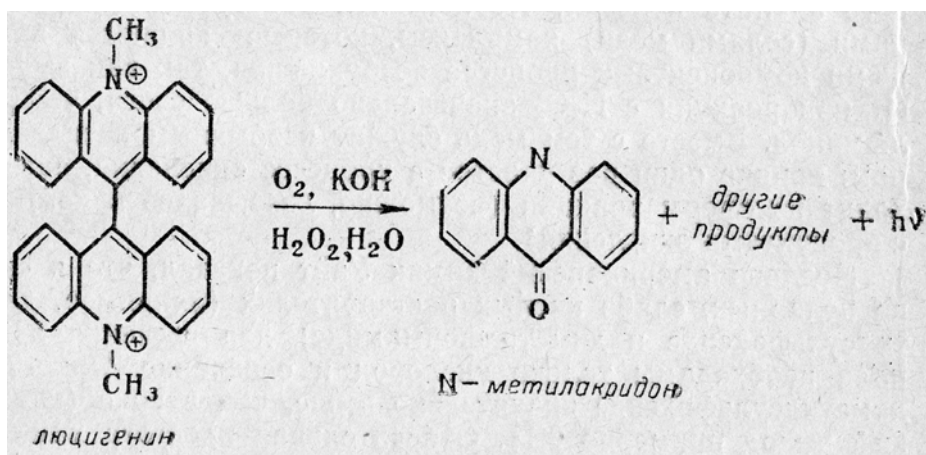






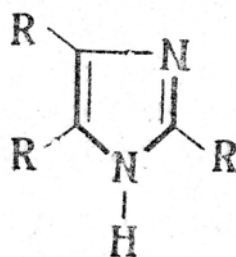
**Окисление люцигенина.** Для хемилюминесценции люцигенина предлагалось несколько механизмов: некоторые исследователи предполагали, что разрывается связь, соединяющая две части молекулы, другие считали, что связь не разрывается, а эмиттером является окись люцигенина.

Сейчас установилось, по-видимому, общее мнение о том, что эмиттером служит N-метилакридон:

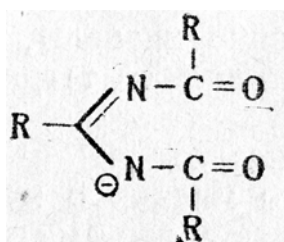


Американский физико-химик Тоттер провел тщательные измерения спектра хемилюминесценции (в условиях, исключающих самопоглощение и перенос энергии) и квантового выхода. Для реакции, катализируемой смесью ксантиноксидазы с гипоксантином, он предложил довольно сложную кинетическую схему, хорошо удовлетворяющую опытным данным. Квантовый выход хемилюминесценции составляет 0,011—0,020 фотона на одну молекулу N-метилакридона.

**Окисление лофина.** Предварительный механизм для хемилюминесценции при окислении перекисью водорода лофина (2, 4, 5-трифенилдмидазола)



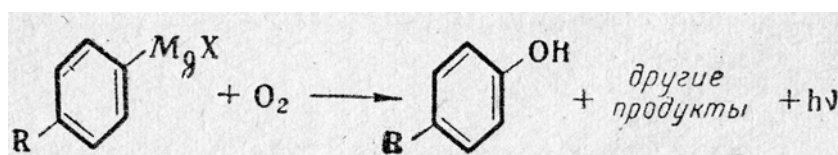
где  $R = C_6H_5$ , был предложен японскими химиками Хаяеи и Маеда. Они полагают, что при окислении аниона лофина получается димер, который затем диссоциирует на два радикала 2, 4, 5-фифенилимидазолила. Последний, реагируя с молекулой кислорода, дает перекись, разложение которой сопровождается свечением. Действительно, при добавления основания к специально синтезированной перекиси лофина даже в отсутствие кислорода наблюдается хемилюминесценция. Эмиттерами служат, скорее всего, соли диароилариламидина



спектры флуоресценции которых совпадают со спектрами хемилюминесценции.

Производные лофина также хемилюминесцируют, Тоттер с сотрудниками измерили интенсивности хемилюминесценции двух десятков производных лофина. Логарифм интенсивности оказался линейно зависящим от константы Гаммета, которая является мерой реакционной способности органических соединений, что, по-видимому, указывает на одинаковую природу эмиттеров хемилюминесценции. Это первый пример применения соотношения Гаммета к хемилюминесценции.

**Окисление реактивов Гриньяра.** Высокая интенсивность при окислении гриньяровских реагентов связана исключительно только с большой скоростью реакции; выход же свечения низок и составляет примерно  $10^{-9}$  фотонов на молекулу. Реакция протекает с одинаковой скоростью при  $+17$  и  $-40^\circ\text{C}$  и, возможно, определяется скоростью диффузии  $O_2$ . Увеличение концентрации кислорода приводит к усилению хемилюминесценции. В целом схема хемилюминесценции может быть представлена следующим образом:



где R — заместитель, а X — атом галогена.

**Окисление тетраakis(диметиламино)этилена.** Контакт тетраakis(диметиламино)-этилена (ТДЭ)  $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CCN}_2(\text{CH}_3)_4$  с воздухом приводит к появлению яркой, продолжительной сине-зеленой хемилюминесценции. Спектр хемилюминесценции совпадает со спектром флуоресценции ТДЭ (максимум при 515 нм); при низких температурах оба спектра смещаются в синюю область. По мнению ряда исследователей, ТДЭ возбуждается в результате переноса энергии с возбуждаемого в реакции продукта. Выход хемилюминесценции —  $3 \cdot 10^{-4}$  фотонов на окисленную молекулу ТДЭ, а выход флуоресценции ТДЭ — от 0,03 до 0,05; следовательно, лишь 1% окисленных молекул ТДЭ дает возбужденный ТДЭ. Хемилюминесценция (а также выделение тепла) наблюдается только в растворах, содержащих доноры протонов, —  $\text{H}_2\text{O}$  и спирты. Последние потребляются в реакции. С другой стороны, спирты (особенно низшие), а также продукты реакции — тетраметилмочевина и тетраметилоксамид — тушат хемилюминесценцию.

Эту реакцию стали исследовать всего два-три года назад, и пока еще нет единого мнения о механизме хемилюминесценции. Некоторые считают, что эмиттером хемилюминесценции служит молекула самого ТДЭ, получающаяся в результате димеризации промежуточного продукта — бис-диметил аминокарбена, а на одну вступившую в реакцию молекулу ТДЭ излучается в среднем  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  фотона.

### Реакции со слабой хемилюминесценции

Термическое разложение. В 1958 г. в Институте химической физики Академии наук СССР О. Н. Карпухиным, В. Я. Шляпинтохом и автором было обнаружено свечение в реакциях распада перекисей, гидроперекисей, азосоединений в растворах при 50—100°C.

Хемилюминесценция была чрезвычайно слабой и для ее измерения использовали высокочувствительную фотометрическую установку с фотоэлектронным умножителем, охлаждаемым до низкой температуры (с целью уменьшения случайных флуктуации тока).

При помощи набора светофильтров было показано, что хемилюминесценция сосредоточена в синей части спектра. Это означало, что в элементарной стадии процесса ответственной за возбуждение, выделяется энергия не меньше 65—70 ккал/моль. Интенсивность свечения оказалась пропорциональной концентрации распадающегося вещества и росла с повышением температуры по экспоненциальному закону

$$I \sim \exp(E/RT)$$

причем экспериментальное значение параметра  $E$  совпало с энергией активации реакции распада исследованных соединений. Эти особенности явления однозначно указывали на то, что возбужденные частицы образуются при *рекомбинации* свободных радикалов. Действительно, хорошо известно, что первичным актом распада перекисей, гидроперекисей, азосоединений является разрыв связей и образование свободных радикалов.

Образовавшиеся 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 (до 90—100 ккал/моль), эквивалентная квантам видимой области спектра; именно в них и происходит возбуждение продуктов реакции.

В стационарных условиях (радикалы не накапливаются) скорость гибели (рекомбинации) радикалов равна скорости их образования, которая, в свою очередь, пропорциональна скорости термического разложения вещества, равной произведению концентрации распадающегося вещества  $Y$  на константу скорости его распада  $k_0$ . Поскольку возбуждение происходит при рекомбинации радикалов, интенсивность хемилюминесценции пропорциональна скорости этого процесса, т. е. в конечном итоге скорости разложения вещества  $Y$ ;

$$I \sim k_0 [Y]$$

Далее, константа  $k_0$  может быть записана в виде произведения предэкспоненциального множителя  $a_0$  на экспоненту  $\exp(E/RT)$ , дающую долю частиц, энергия которых больше энергии активации реакции  $E$  (закон Аррениуса). Отсюда сразу же следует та температурная зависимость интенсивности хемилюминесценции, которая была установлена на опыте.

Реакции термического распада достаточно просты и хорошо исследованы химиками-кинетиками. За исключением рекомбинации радикалов в них нет элементарных актов, в которых бы выделялись достаточные порции энергии. Правда, общий квантовый выход хемилюминесценции  $\eta_{хл}$  очень низок, не выше, чем  $10^{-8}$ — $10^{-10}$ , и естественно возникает вопрос, не связано ли свечение с протеканием некоторого побочного процесса, скорость которого  $w'$  несоизмеримо мала по сравнению со скоростью основной реакции, но который идет с высоким выходом  $\eta'_{хл}$ , так что произведение  $\eta'_{хл}w'$  оказывается малым? Хорошая корреляция между экспериментальными и теоретическими зависимостями 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 не удалось получить четких количественных закономерностей. С помощью светофильтров были выделены две компоненты: синяя, излучаемая из объема, и красная, обязанная процессу (по-видимому, побочному), идущему на стенке реакционного сосуда.

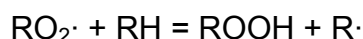
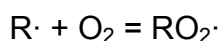
Распад перекисей ускоряется катализаторами — солями металлов переменной валентности (медь, цинк, кобальт). Интенсивность в этих случаях оказывается сравнительно высокой, так как высока скорость рекомбинации радикалов. Если катализаторами служат металлические соединения сложных красителей — порфиринов и хлорофилла, то спектры хемилюминесценции совпадают со спектрами флуоресценции красителей. Детальный механизм возбуждения красителей пока не выяснен, но возможно, что эти красители отбирают энергию от возбужденных продуктов реакции и затем с высоким к. п. д. отдают ее в виде света (см. ниже),

#### **Окисление молекулярным кислородом в органических растворителях.**

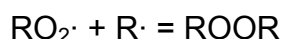
Яркость хемилюминесценции при окислении углеводов и их производных по крайней мере в десять раз выше, чем при термическом распаде.

Жидкофазное окисление углеводов RH и их производных хорошо изучено. Реакция идет по механизму цепной радикальной реакции. При достаточно высокой температуре реакция является разветвленной, но при умеренных температурах протекает лишь начальная стадия реакции — образование гидроперекиси ROOH, — состоящая из следующих элементарных стадий:

зарождение (инициирование) цепей — появление углеводородных радикалов R· или перекисных радикалов RO<sub>2</sub>·, за ним следует цепная реакция:

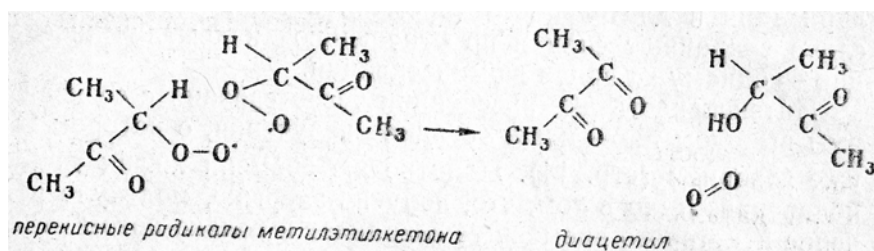


обрыв цепей (рекомбинация или диспропорционирование радикалов):



Как и при термическом распаде, достаточно экзотермичны только последние три реакции. Далее, при избытке кислорода концентрация перекисных радикалов оказывается намного большей, чем концентрация углеводородных радикалов, и практически единственной реакцией рекомбинации является взаимодействие перекисных радикалов друг с другом. Эта реакция носит сложный характер. Считается,

что в ней образуется переходный комплекс, который распадается на  $O_2$  и молекулярные продукты, например, при окислении метилэтилкетона:



Рекомбинация перекисных радикалов не требует энергии активации, а тепловой эффект можно оценить как разность энергий образующихся и разрывающихся химических связей. Оценка приводит к значению свыше 100 ккал/моль. Этой энергии достаточно для возбуждения свечения в видимой области.

В стационарных условиях скорость рекомбинации равна скорости инициирования. Если инициирование проводится путем распада специально вводимого вещества (инициатора), то интенсивность свечения должна зависеть от температуры и концентрации инициатора так же, как и в реакциях термического распада. Это выполняется на опыте и служит подтверждением рекомбинационной природы возбуждения.

Хемилюминесценция при окислении органических веществ более интенсивна; чем при термическом распаде. Тем не менее, она недостаточно сильна, чтобы можно было применить стандартный прибор для записи спектра. Поэтому автором был построен специальный спектрометр, в котором были использованы зеркала, щели и дифракционная решетка очень больших размеров. Это позволило резко увеличить количество света, попадающего в прибор, и регистрировать спектры даже очень слабых свечений.

Оказалось, что спектры хемилюминесценции совпадают со спектрами испускания (люминесценции) кетонов — спектрами, которые можно получить, облучая чистые кетоны ультрафиолетовым светом (т. е. при фотолюминесценции).

Однако поскольку спектры большинства ароматических и алифатических кетонов и альдегидов малохарактерны, нужно было получить дополнительные, более строгие доказательства того, что носителями хемилюминесценции являются кетоны. «...В растворах, — указывал академик С. И. Вавилов, — за немногими исключениями, например, редких земель и уран иловых соединений, спектры слишком нехарактерны, размыты и не имеют тонких деталей. Поэтому на основании только спектров в обычном смысле слова почти нет возможности получить достаточно глубокие выводы. Понимание фотолюминесценции растворов сильно облегчается привлечением других оптических свойств свечения: интенсивности, поляризации и длительности (времени

жизни.—Р. В.)»<sup>7</sup>. Эти слова сохраняют силу и по отношению к хемидюминесценции — одному из видов люминесценции.

Интенсивность люминесценции тесно связана с ее квантовым выходом  $\eta_p$  — к.п.д. стадии излучения, о котором мы уже говорили. Понятие же времени жизни требует пояснений. Дело в том, что, получив энергию, молекула в течение некоторого времени ее сохраняет и только потом отдает в виде кванта света. Это статистический, случайный процесс, и данная молекула может «жить» в возбужденном состоянии и нулевое и бесконечно большое время. Однако среднее время жизни является вполне определенной для данного вещества величиной. Для разных органических молекул оно варьирует в широком диапазоне от  $10^{-9}$  до десятков секунд. Время жизни является важной характеристикой возбужденного состояния, тесно связанной с его природой. При фотолюминесценции время жизни можно измерить непосредственно. Для этого нужно резко прекратить возбуждение (выключить лампу, которая подсвечивает раствор) и наблюдать, сколь быстро спадает интенсивность люминесценции. Приборы (довольно сложные электронные схемы, называемые флуориметрами и тауметрами) позволяют измерять времена жизни, столь малые, как  $10^{-8}$  и  $10^{-9}$  сек.

Прямое определение времени жизни возбужденного состояния и квантового выхода излучения при хемилюминесценции невозможно, так как, с одной стороны, нельзя быстро прекратить возбуждение, а, с другой стороны — общий выход свечения  $\eta$  зависит не только от величины  $\eta_p$ , но и от выхода возбуждения  $\eta_p^{\text{возб}}$  - (см. выше). Однако оказалось возможным применить косвенные методы, основанные на тушении хемилюминесценции посторонними веществами и переносе энергии возбуждения на люминофоры-активаторы, Рассмотрим сначала явление тушения.

При испускании света молекула переходит из возбужденного состояния в основное, невозбужденное, а энергия возбуждения превращается в излучение. Однако это не единственный путь потери энергии. Энергия возбуждения может быть «выбита» из молекулы при ее столкновении с окружающими молекулами определенного сорта, если они имеются в растворе. Этот процесс уменьшает концентрацию возбужденных молекул, и это проявляется в ослаблении, «тушении» свечения. Хорошими тушителями являются, например, молекулы кислорода, йодистого калия, нафталина и других веществ.

Ясно, что чем больше «время жизни» возбужденной молекулы, тем больше вероятность ее столкновения с тушителем и потери возбуждения. Поэтому добавление определенной концентрации тушителя ослабит свечение тем сильнее, чем больше

<sup>7</sup> С. И. Вавилов. Собрание сочинений, т. II, стр. 191

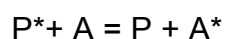
время жизни молекулы эмиттера. Ослабление свечения будет возрастать и с увеличением концентрации молекул тушителя, поскольку при этом увеличится частота их столкновений с возбужденными молекулами. Нетрудно прийти к выводу, что интенсивность будет падать с ростом концентрации тушителя тем круче, чем больше время жизни возбужденной молекулы. Математически это выражается уравнением Штерна — Фольмера:

$$I/I_0 = 1/(1 + kt[Q])$$

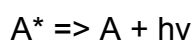
где  $I_0$  — интенсивность свечения в отсутствие тушителя,  $I$  — то же при концентрации тушителя  $[Q]$ ,  $t$  — время жизни,  $k$  — константа скорости тушения (обычно близкая к предэкспоненту константы скорости бимолекулярной реакции, т. е. к фактору столкновений).

Уравнение Штерна—Фольмера и было использовано для определения времени жизни эмиттеров хемилюминесценции по тушению. Особенно «удобным» тушителем оказался кислород. В области малых концентраций он усиливает хемилюминесценцию, так как способствует превращению углеводородных радикалов в перекисные, при рекомбинации которых и получается возбужденный кетон (см. схему окисления). Но усиливающее действие прекращается уже при концентрации  $O_2$   $10^{-6}$ - $10^{-5}$  моль/л (при этой концентрации все получающиеся радикалы  $R\cdot$  быстро превращаются в  $RO_2\cdot$ ). При больших концентрациях кислород тушит хемилюминесценцию и ослабление ее интенсивности подчиняется уравнению Штерна—Фольмера. Зная константу  $k$  задавая концентрацию тушителя и измеряя отношение интенсивностей, удалось определить время жизни эмиттеров хемилюминесценции. В разных реакциях оно оказалось равным от  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  сек., что хорошо согласовалось с данными для соответствующих кетонов, полученными по фотолюминесценции.

Похожий прием был использован для определения выхода люминесценции эмиттера. В раствор добавляли вещества, которые были не тушителями, а *активаторами* хемилюминесценции, т. е. веществами, способными быть акцепторами энергии и люминесцировать. При столкновении активатора  $A$  с возбужденной молекулой  $P^*$  происходит передача (или перенос) энергии



За передачей энергии следует излучение света молекулой активатора:



При этом естественно спектр, выход и время жизни характеризуют уже молекулу активатора, а не первично-возбужденную частицу. Например, при добавлении производных антрацена спектр свечения становится идентичным спектру флуоресценции активаторов.



Как правило, активаторы усиливают хемилюминесценцию. Этот эффект наблюдается при введении самых различных активаторов: антрацена, алкил-, фенил-, галогенпроизводных антрацена, хлорофилла антрахинона, оксазолов, пиразолинов, эозина и т. д.

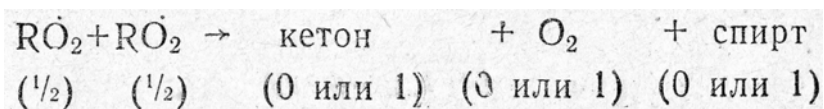
Усиливающее действие активаторов растет с повышением их концентрации, Предельное значение интенсивности определяется выходом флуоресценции активатора и оно во столько раз больше начального значения (без активатора), во сколько раз отличаются выходы излучения активатора и эмиттера хемилюминесценции.

Если выход люминесценции активатора известен, можно определить выход излучения продукта P\*.

В реакциях окисления этилбензола и циклогексана он получился равным  $5 \cdot 10^{-4}$ , т. е. из двух тысяч возбужденных молекул только одна молекула испускает фотон или, иначе говоря, в условиях реакции скорость дезактивации (при столкновениях) оказывается на три порядка выше, чем скорость высвечивания. Именно таких значений следовало ожидать, судя по литературным данным, для излучения кетонов — продуктов рекомбинации перекисных радикалов.

Таким образом, сопоставление количественных характеристик возбужденной частицы со спектрами свечения и химическим механизмом реакции привело к окончательному выводу о том, что эмиттерами хемилюминесценции при окислении углеводородов являются карбонильные соединения в электронновозбужденном состоянии, главным образом триплетном. Сама же хемилюминесценция представляет собой излучательный переход из триплетного состояния в основное, синглетное, состояние, т. е, фосфоресценцию, возбуждаемую за счет энергии химической реакции.

Оценка выхода возбуждения  $\eta_p^{\text{возб}}$  приводит к значениям  $10^{-6}$ — $10^{-4}$ . Столь малое значение не связано с действием спинового запрета Вигнера, Действительно, запишем уравнение реакции, в которой происходит возбуждение, указывая значения спиновых квантовых чисел реагентов (в скобках):



(у радикалов — один неспаренный электрон и их спин равен 1/2, а молекулы продуктов в результате реакции могут оказаться в синглетном (спин равен нулю) или триплетном (спин единица) состоянии). Суммарный спин исходных веществ может иметь значения  $1/2 \pm 1/2 = 1$  или 0; суммарный спин продуктов имеет минимальное значение  $0+0+0=0$ , максимальное значение  $1 + 1 + 1=3$ , а также промежуточные — 1 и 2. Таким образом, в

начальном и конечном состояниях системы имеются одинаковые значения суммарного спинового квантового числа. При этих условиях переходы между состояниями не запрещены.

Малая вероятность заселения электронных уровней в реакции рекомбинации перекисных радикалов скорее всего обусловлена тем, что энергии, сосредоточенной на большинстве молекул, недостаточно для возбуждения.

При рекомбинации перекисных радикалов выделяется около 100 ккал/моль. Эта порция энергии распределена неравномерно среди трех продуктов — кетон, спирт и  $O_2$  — и неодинаково в разных элементарных актах. Чем больше значение энергии, тем меньшее число молекул содержит данную порцию энергии. Ясно, что заселение электронного уровня, находящегося достаточно высоко (60—70 ккал/моль для кетонов) может происходить только за счет «хвоста» функции «распределения числа молекул по их энергии и, следовательно, число электронновозбужденных молекул будет чрезвычайно мало. Это число, однако, должно довольно сильно зависеть от высоты электрониовозбужденного уровня или от порции выделившейся энергии. Эксперимент подтверждает этот вывод. Так, триплетный уровень диацетил а (58 ккал/моль, окисление метилэтилкетона) заселяется гораздо эффективнее, чем триплетный уровень ацетофенона (73 ккал/моль, окисление этилбензола).

Другой причиной низкого выхода может быть тушение молекулой кислорода (вспомним, что  $O_2$  — хороший тушитель), которая сразу после реакции оказывается в непосредственной близости от возбужденного продукта и может его дезактивировать.

Стационарная концентрация возбужденных молекул кетонов, оцениваемая из равенства скоростей их появления и исчезновения

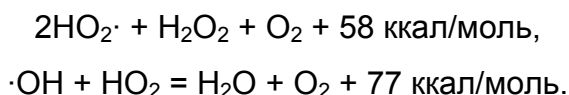
$$\eta_p^{\text{возб}} w = [P^*]/t,$$

оказалась очень низкой — порядка 10—100 молекул/см<sup>3</sup>.

Несмотря на низкие интенсивности, хемилюминесценция в окислительных реакциях надежно измеряется современными фотоэлектронными устройствами и по хемилюминесценции удается получить ценную количественную информацию об этих важных процессах (см. ниже).

Окисление неорганических соединений в водных растворах. В последние годы во многих странах разными исследователями была обнаружена слабая хемилюминесценция при окислении многих неорганических веществ: гидразина  $N_2H_4$ , сернистой кислоты  $H_2SO_3$  и ее солей, красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  и т. д. Окислителями служили перекись водорода, молекулярный кислород (как правило, с катализатором), гипохлорит и гипобромит. Замечена также хемилюминесценция при нейтрализации  $NaOH$  серной кислотой в присутствии  $O_2$ . Предполагается, что

возбуждение происходит при рекомбинации радикалов (их присутствие обнаружено методом электронного парамагнитного резонанса):

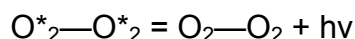


Энергия, выделяющаяся в этих реакциях, достаточна для возбуждения синглетных состояний кислорода (23 ккал/моль и 38 ккал/моль). Правда, энергия 38 ккал/моль соответствует длине волны 760 нм (красная область), а свечение наблюдалось в оранжевой и даже в синей области (580, 530, 480 нм). Некоторые исследователи предполагали, что сдвиг в сторону больших энергий вызван возбуждением колебательных уровней кислорода, а самое главное — некоторым повышением электронного уровня (на 7 ккал/моль) под влиянием растворителя. Одному из физиков-теоретиков даже удалось обосновать расчетами возможность столь сильного влияния растворителя.

Однако вскоре выяснилось, что эти представления ошибочны. Канадский физико-химик Огризло и его сотрудники записали спектр люминесценции кислорода в газовой фазе — сначала при электрическом разряде (возбужденный  $\text{O}_2$  получался при рекомбинации атомов O), а затем — в хемилюминесцентной реакции хлора и перекиси водорода.

В газовой фазе, т. е. без растворителя, обнаружили те же самые полосы, что и в хемилюминесцирующих растворах, и стало ясно, что объяснять сдвиг полос влиянием растворителя нельзя.

Правильным объяснением является следующее. В реакции получают возбужденные молекулы кислорода ( $\text{O}^*_2$ ). Встречаясь друг с другом, они связываются в слабый комплекс  $\text{O}^*_2\text{—O}^*_2$ . Взаимодействие молекул в комплексе приводит к тому, что обе они могут одновременно перейти в невозбужденное состояние, выделяя при этом один «обобществленный» квант света:



То, что этот интересный процесс имеет место, пожалуй, уже не подлежит сомнению.

Следует заметить, что концентрация комплекса  $\text{O}^*_2\text{—O}^*_2$  должна быть очень низкой, поскольку, во-первых, для его образования необходима встреча двух возбужденных молекул и, во-вторых, его время жизни должно быть очень мало (время жизни невозбужденного комплекса, например, составляет всего  $10^{-13}$  сек). Из этого следует, что с возбуждением и люминесценцией комплекса могут успешно конкурировать побочные реакции. Вследствие обеих причин свечение должно быть очень слабым, что и наблюдается на опыте.

Интересно, что обнаружение синглетного кислорода по хемилюминесценции побудило ученых сделать попытку использовать его в качестве окислителя. Оказалось, что, действительно,  $O_2$  в синглетном состоянии является довольно активным и селективным окислителем олефинов и ароматических соединений. В одном случае окисляемое вещество вводили в хемилюминесцентный раствор, в другом через жидкий раствор продували струю кислорода, в котором при помощи электроразряда продуцировали возбужденный  $O_2$ . Изучение реакций синглетного кислорода считается сейчас одним из интересных направлений в исследовании окисления органических веществ.

### **Применение хемилюминесценции жидкофазных реакций**

#### **Аналитические применения реакций с ярким свечением**

Уже на раннем этапе исследования жидкофазной хемилюминесценции. были предложены разнообразные области применения свечения люминола, люцигенина и лофина.

Для свечения люминола необходимы перекись водорода и катализатор (например, медь). При уменьшении концентрации любого из указанных веществ интенсивность уменьшается, и это может служить основой количественного анализа данного соединения. Кроме того, можно определять и те соединения, которые реагируют с люминолом, или с перекисью водорода, или с катализатором. В частности, по данным А. А. Пономаренко, хемилюминесцентным методом могут быть определены такие соединения, как перекись водорода, хлорноватистоокислый натрий, медь, ацетальдегид, глюкоза, витамин С, фенол, пирокатехин, резорцин, пирогаллол, анилин, нитроанилины, метиловый, этиловый, пропиловый спирты и т. д.

По данным академика А. К. Бабко, в оптимальных условиях чувствительность хемилюминесцентного метода по отношению к металлам составляет  $10^{-8}$ — $10^{-6}$ , что превышает чувствительность радиоактивационного метода.

Пользуясь хемилюминесцентным методом, можно определять ничтожные концентрации примесей некоторых металлов (например,  $10^{-11}$  г/г железа) в других металлах и сплавах.

Обработка щелочных растворов люминола газами, содержащими группы CN и PF (так называемыми нервнопаралитическими газами), вызывает хемилюминесценцию. Интенсивность линейно зависит от их концентрации.

Усиление хемилюминесценции люминола малыми количествами гемина используют в криминалистике для обнаружения следов крови на месте преступления.

Те вещества, хемилюминесценция которых резко зависит от pH среды, с успехом служат индикаторами при количественном анализе титрованием.



Таким образом, любое установленное эмпирически влияние того или иного реагента на интенсивность или световую сумму свечения может быть основой количественного метода анализа на данное вещество, даже если имеется мало данных о механизме хемилюминесценции.

**Получение кинетических характеристик реакций окисления.** При окислении углеводородов в растворах возбужденные состояния возникают при рекомбинации радикалов, и интенсивность пропорциональна скорости этого процесса. Рекомбинация является побочным процессом по отношению к основному пути реакции — цепному образованию гидроперекиси.

Тем не менее, эти реакции представляют собой часть единого механизма окисления. Поэтому интенсивность хемилюминесценции оказывается закономерно связанной с кинетикой брутто-реакции. На этой основе были созданы хемилюминесцентные методы измерения количественных характеристик реакций инициированного окисления. Поскольку в данном случае было точно установлено, в какой стадии происходит возбуждение, эти методы не являются эмпирическими, а, напротив, имеют прочную теоретическую основу. По хемилюминесценции можно достаточно точно и очень быстро измерять энергию активации реакции, абсолютные и относительные константы скорости отдельных стадий реакции, концентрации некоторых реагентов, получать качественные данные об элементарных процессах.

Рассмотрим в качестве примера один из методов — метод «кислородных спадов» хемилюминесценции (рис. 2). Жидкий углеводород окисляется кислородом,

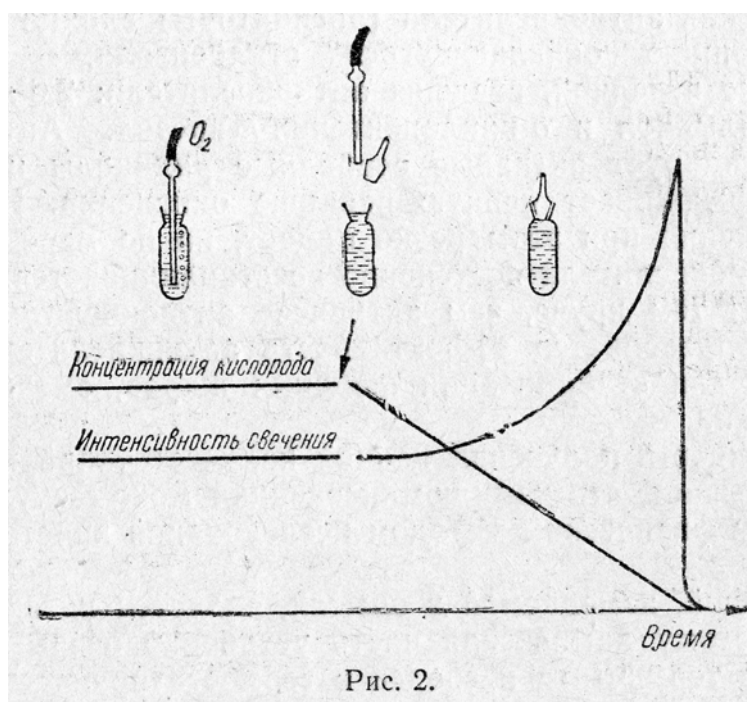


Рис. 2.

продуваемым через капилляр. В момент, отмеченный стрелкой, продувка прекращается и сосуд закрывается герметичной пробкой. Концентрация растворенного

кислорода начинает уменьшаться, так как он расходуется в реакции, причем реакции окисления «устроены» так, что кислород расходуется практически с постоянной скоростью (она уменьшается лишь в самом конце реакции). Выше мы отмечали, что кислород оказывает двойное действие на хемилюминесценцию: при больших концентрациях он тушит свечение, а при малых — усиливает. Поэтому постепенное увеличение интенсивности сменяется стремительным спадом, происходящим в момент полного израсходования кислорода. Время «спада»  $t$  является мерой скорости

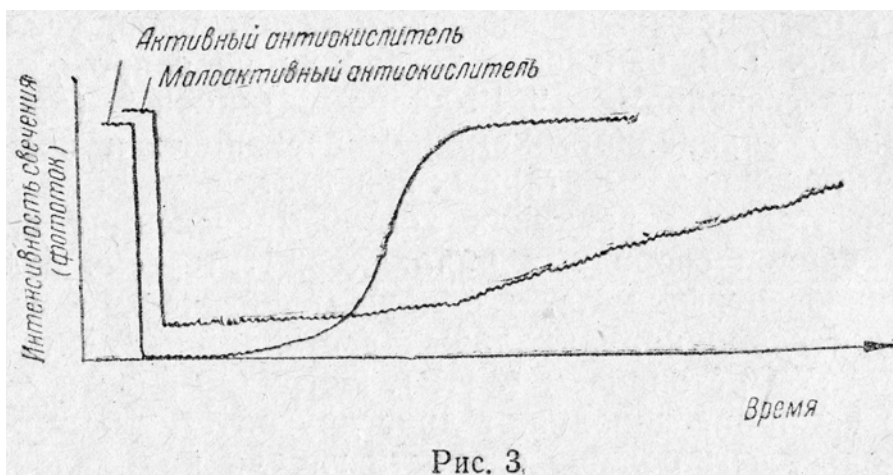


Рис. 3.

реакции до или начальной концентрации кислорода, поскольку эти величины связаны очевидным соотношением:

$$wt = [O_2]_0$$

Расскажем еще об одном хемилюминесцентном методе — методе так называемых ингибиторных подъемов. На рис. 3 показано, как антиокислители (ингибиторы) влияют на хемилюминесценцию окисляющегося этилбензола. В моменты, отмеченные стрелкой, введены антиокислители: 2,6-дитретбутил-4-метилфенол и о-циклопентенил-п-крезол. Антиокислитель ликвидирует активные свободные радикалы и тем самым затормаживает ценную реакцию окисления. Интенсивность свечения при этом резко падает, но по мере расходования антиокислителя постепенно восстанавливается. Подъем происходит тем круче, чем активнее антиокислитель. Этим методом определяется эффективность антиокислителей, применяемых для стабилизации пищевых жиров, смазок, полимеров и т. п.

Возможность получения ценной количественной информации показывает, что хемилюминесценция может служить эффективным физическим методом исследования кинетики реакций.

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. Этими особенностями обусловлены высокая

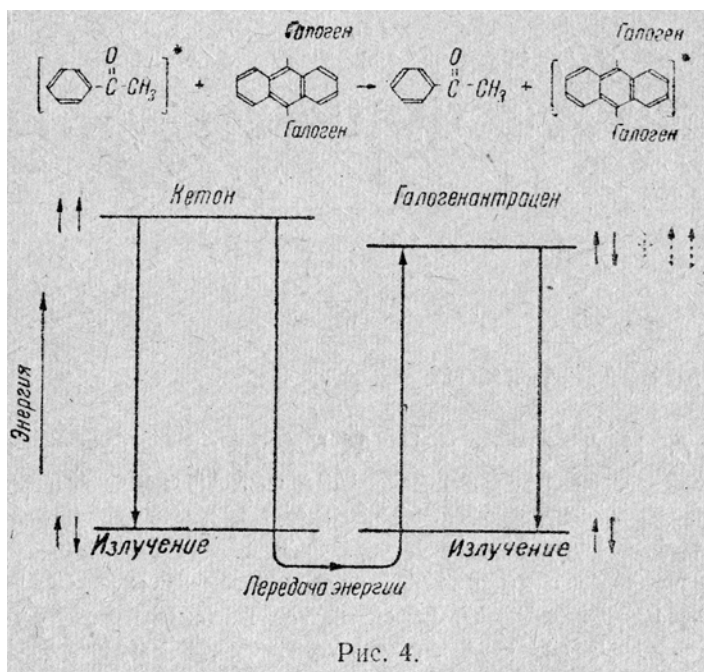
производительность, малые затраты времени на проведение опытов, точность и надежность получаемых результатов. Повышенная точность (1—2%) достигается в тех методах, где измеряется не интенсивность свечения, а время от начала реакции до особой точки на кинетической кривой интенсивности (например, «кислородные спады»). Измерения не вносят никаких изменений в химическую систему.

Чувствительность и точность хемилюминесцентных методов могут быть повышены введением активаторов, усиливающих свечение. Так, окисление тетралина не сопровождается измеримым свечением. 9, 10-дибромантрацен (примерно  $10^{-4}$  моль/л) «проявляет» хемилюминесценцию и позволяет найти соотношение элементарных констант.

В окислительных реакциях хемилюминесценция связана с рекомбинацией свободных радикалов. Интересно сравнить хемилюминесцентные методы с другим физическим методом регистрации свободнорадикальных состояний — электронным парамагнитным резонансом (ЭПР). Нетрудно видеть, что эти методы в принципе дополняют друг друга. Хемилюминесценция тем ярче, чем больше скорость гибели радикалов, т. е. их реакционная способность. Успешному же применению метода ЭПР способствует высокая стационарная концентрация радикалов, т. е. их химическая стабильность. По мере повышения чувствительности обоих методов ситуация будет становиться все менее и менее альтернативной, и их одновременное применение, надо полагать, позволит получать интересные результаты.

Хемилюминесценция как метод изучения возбужденных молекул. Если исследование механизма свечения доведено до стадии идентификации возбужденной молекулы, то в этом случае химическую реакцию можно рассматривать как способ возбуждения, дополняющий или заменяющий другие методы (фото-, радио-, электровозбуждение и т. д.). Этим методом автором был исследован, например, перенос энергии с кетонов (возбуждаемых при окислении углеводов) на хорошо люминесцирующие активаторы при их столкновениях друг с другом.

В результате переноса энергии возбужденным становится уже не кетон, а активатор, причем спектры активированной хемилюминесценции однозначно указывают на то, что энергия передается на синглетный уровень молекулы активатора. Вспомним, что в реакции заселяется триплетный уровень кетона. В верхней части рис. 4 приведена схема переноса энергии, а в нижней — расположение уровней энергии кетона и активатора. Перенос энергии с триплетного уровня ацетофенона на синглетный уровень антраценов (ориентация спинов показана стрелками)



запрещен квантовомеханическими правилами отбора. Однако взаимодействие собственного (спинового) и орбитального магнитных моментов электронов создает «примесь» триплета к синглету (показано пунктиром) и частично ослабляет запрет. Спин-орбитальное взаимодействие усиливается в поле тяжелых атомов; поэтому вероятность переноса энергии возрастает при введении в антрацен атомов хлора и, в особенности, атомов брома.

Спин-орбитальное взаимодействие определяет многие важные особенности поведения атомов, молекул и кристаллов, но его влияние на межмолекулярный перенос энергии было обнаружено впервые именно при помощи метода хемилюминесценции.

По мнению бразильского ученого Чиленто возможно, что «смешивание» синглетных и триплетных состояний описанного типа играет определенную роль в реакциях некоторых гормонов, в молекулы которых входят бром и иод.

### Некоторые другие хемилюминесцентные процессы

#### Гетерогенная оксилюминесценция

В 1945 г. А. Н. Теренин и Л. А. Качур 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.



### Кандолюминесценция

В 1925 г. немецкий химик Бонгёфер показал, что твердые люминесцирующие вещества (кристаллофосфоры) светятся под действием атомарного водорода. Впоследствии аналогичное свечение наблюдалось и при действии других свободных атомов и радикалов, в частности атомов и радикалов, образующихся в пламенах. Явление, названное *кандолюминесценцией*<sup>8</sup>, вызывается рекомбинацией на поверхности люминофора свободных атомов и радикалов. Таким образом, источником возбуждения служит энергия химической реакции, и поэтому кандолюминесценцию нужно рассматривать как одну из разновидностей хемилюминесценции.

Долгое время отсутствовали четкие представления о природе и механизме кандолюминесценции. Одни исследователи сводили объяснение явления к окислительно-восстановительным процессам; другие вообще отрицали сверхравновесный характер свечения и объясняли экспериментальные факты особенностями чисто температурного излучения тел в условиях пламени. Только в последние годы благодаря работам сотрудников Томского политехнического института (В. А. Соколов, А. Н. Горбань) 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. Кандолюминесценция позволяет исследовать явления хемосорбции и катализа.

### Свечение при рекомбинации «замороженных» радикалов

В последние годы были найдены способы создания высоких концентраций активных свободных радикалов. Для этого используются следующие методы:

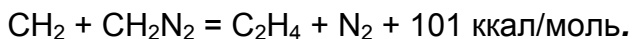
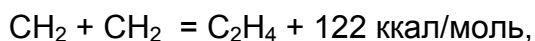
- 1) осаждение на холодную поверхность продуктов электроразряда или фотолиза;
- 2) фотолиз или радиол из замороженных растворов или твердых веществ.

При размораживании или растворении образцов радикалы получают возможность реагировать друг с другом. При этом часто наблюдается свечение, которое, по сути дела, также является хемилюминесценцией.

Так, вспышки желто-зеленого света возникают при размораживании облученных гамма-лучами растворов ароматических соединений, зеленовато-голубого — при нагревании продуктов взаимодействия атомов H с  $\text{HN}_3$  или  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Образование

<sup>8</sup> Первые исследования кандолюминесценции проводились с окисями металлов, накаливаемыми в высокотемпературных пламенах. Этим и объясняется название явления (cando—корень слова incandescent—накаленный). Теперь, после того как была выяснена природа явления, его чаще называют радикалолюминесценцией.

возбужденного этилена показано при размораживании продуктов фотолиза диазومتана  $\text{CH}_2\text{N}$ .



Слабая хемилюминесценция наблюдается и при растворении облученных дезоксирибонуклеиновой кислоты, белка и полиметилметакрилата.

### **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.

Интенсивная хемилюминесценция на аноде наблюдается при проведении электролиза щелочного раствора флуоресцеина или эозина. Применение электролиза на переменном токе различной частоты позволяет обнаружить дополнительные хемилюминесцирующие процессы и оценить время жизни активных анодных продуктов (порядка 1 сек).

### **Сонолюминесценция**

Известно, что кавитация (нарушение сплошности) некоторых жидкостей под действием ультразвука сопровождается слабым свечением. Механизм излучения (так называемой сонолюминесценции) пока не установлен окончательно. Одни ученые считают, что излучение происходит вследствие сильного нагревания газа в результате сжатия, другие полагают, что при кавитации образуются заряды, а свечение появляется при электроразряде. Наряду с этим существуют указания на то, что это хемилюминесценция, которая возникает в реакциях, вызываемых ультразвуком.

### **Хемилюминесценция в биологических процессах**

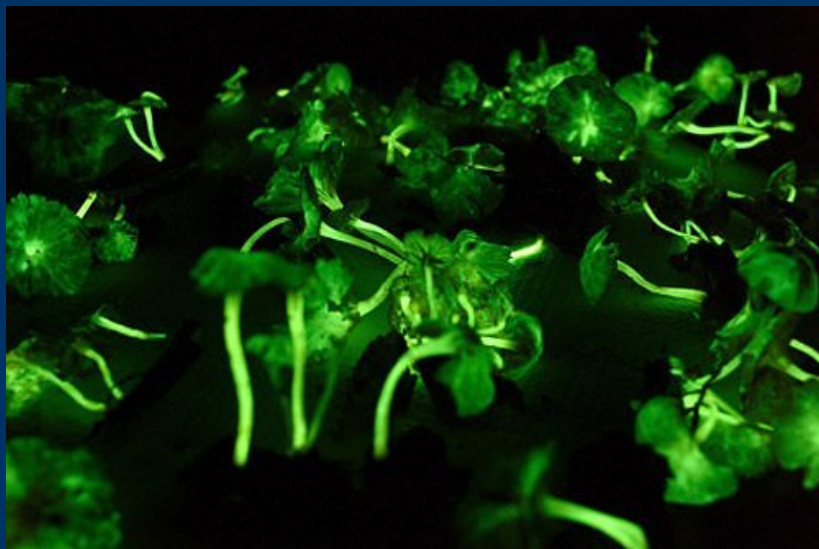
#### **Биолюминесценция**

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 среди высших растений, земноводных, пресмыкающихся, птиц и млекопитающих нет люминесцирующих видов. За исключением нескольких видов бактерий пресноводные организмы также не люминесцируют.

Явления свечения в живой природе всегда поражают воображение, и не только людей, далеких от науки, но и специалистов, которых, казалось бы, не так легко



Свечение моря, обусловленное динофлагеллятами (гребень волны) [wikipedia.org](http://wikipedia.org)





papirapap.ru

Люминесценция грибов *Muscena Chlorophos*







Скорпионы люминесцируют в ультрафиолетовом свете. С помощью УФ лампы скорпионов можно легко обнаружить ночью [thirds.ru](http://thirds.ru)

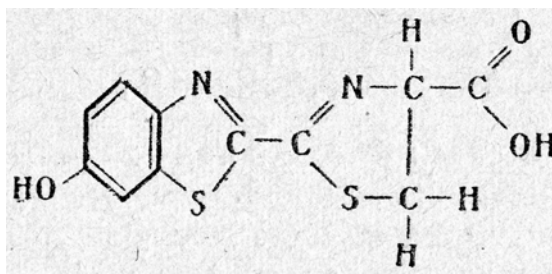


Антарктический Криль

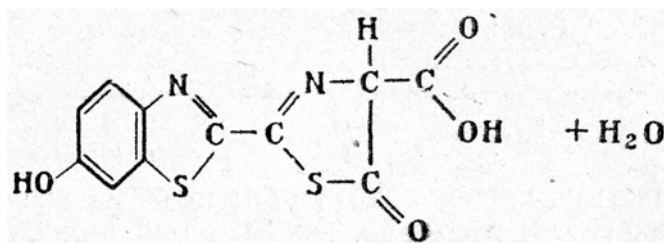
удивить. Великий английский физик Фарадей впервые увидел светящихся насекомых во время путешествия по Франции. Вот что написал он в письме к своей матери: «Расскажи В., что я пересек Альпы и Апеннины, что я посетил «Jardin des Plantes», музей, основанный Бюффоном, Лувр с его сокровищами скульптуры и живописи,

Люксембург с полотнами Рубенса; что я видел светляка!!!»<sup>9</sup>.

Исследования биолюминесценции в различных живых организмах уже полвека назад привели к заключению о том, что свечение возникает при окислении кислородом некоего вещества, названного люциферин, 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 американским ученым Мак-Элроу и Селиджеру и их сотрудникам удалось выделить в чистом виде люциферин и люциферазу из люминесцирующих желез американской светящейся мушки *Photinus pyralis*, идентифицировать и химически синтезировать люциферин, имеющий следующую структуру:



В стадии, ответственной за свечение, люциферин окисляется молекулярным кислородом, образуя оксилуциферин и воду:



Реакция катализируется люциферазой, которая представляет собой белковую молекулу, имеющую в своем составе более 1000 аминокислотных блоков (структура люциферазы пока не установлена).

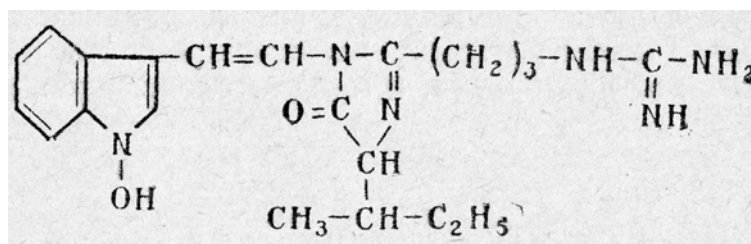
Необходимым для свечения компонентом является аденозинтрифосфат. Зависимость интенсивности свечения от концентрации аденозинтрифосфата является основой метода, позволяющего измерять ничтожные количества ( $10^{-10}$ — $10^{-9}$  г/мл) этого вещества — универсального переносчика энергии в биохимических процессах, происходящих 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. Такой высокий квантовый выход не наблюдался пока ни в одной чисто

<sup>9</sup> Фарадей, Жизнь и письма. 1814 (на англ. языке)

химической хемилюминесцентной реакции. По-видимому, возбужденной частицей является окисленная молекула люциферина. До акта окисления она связывается в комплекс с ферментом и аденозинмонофосфатом. Возможно, высокий квантовый выход излучения объясняется тем, что образование комплекса снижает вероятность дезактивации при столкновениях с окружающими молекулами.

Японские биохимики Хирата, Симомура и другие получили в чистом, виде люциферин из ракообразного *Supridina* и показали, что он имеет следующую структуру:

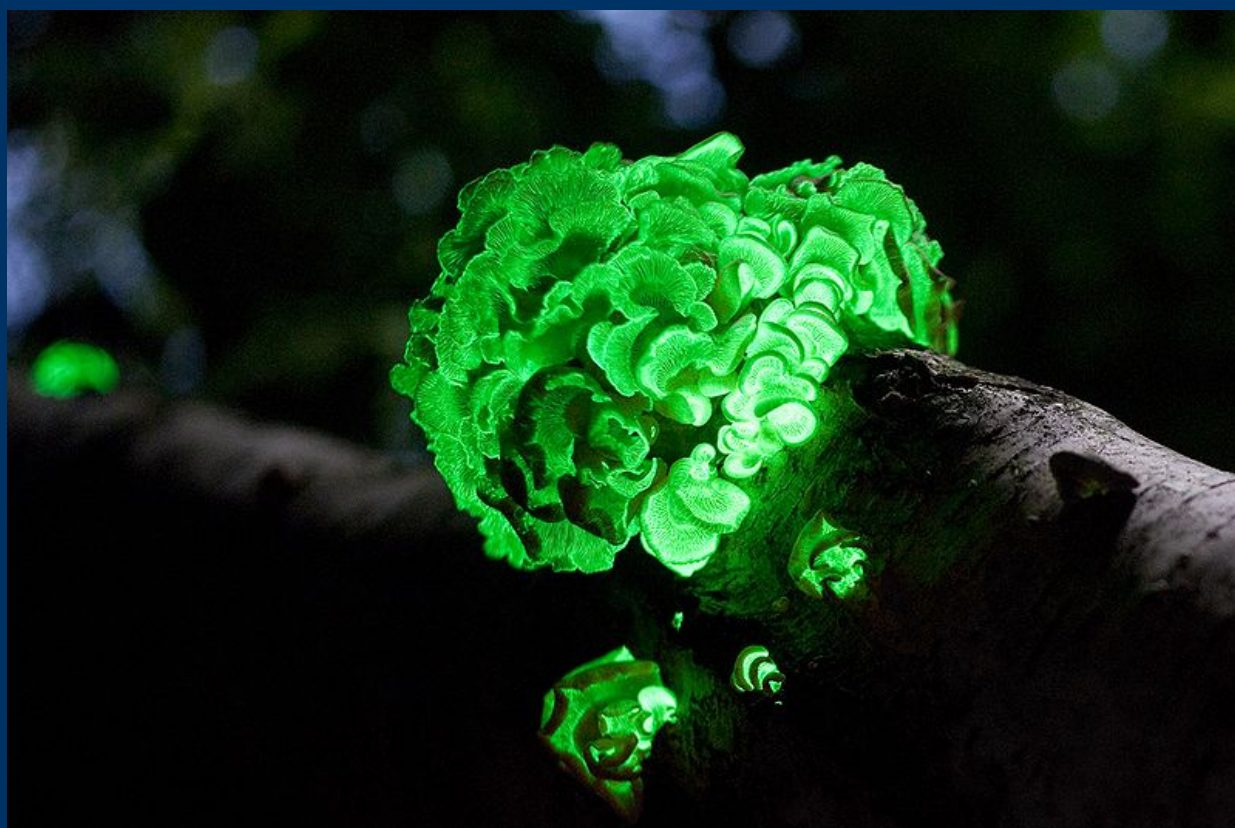
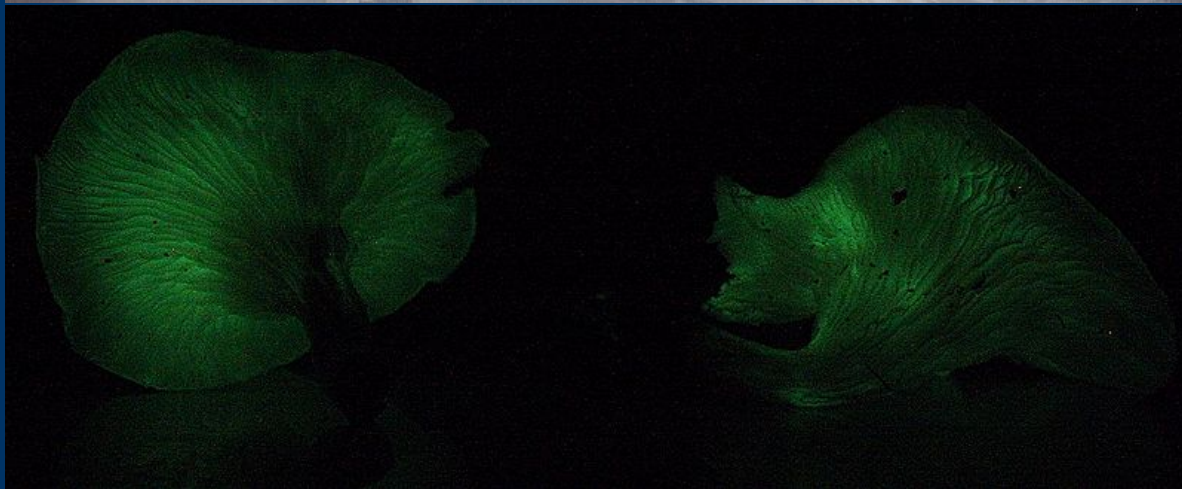


Квантовый выход равен 0,28, что также превышает величины для обычных химических реакций.

Третий, довольно хорошо изученный вид биолюминесценции — светящиеся бактерии. Здесь энергия возбуждения получается при окислении восстановленной формы флавинмононуклеотида, однако возбужденной оказывается люцифераза, а не люциферин. Квантовые выходы биолюминесценции бактерий не превышают 5%.

Люминесцирующие виды составляют ничтожную часть всех видов животных, однако они рассеяны по многим классам: из сотни типов и классов одна треть содержит самосветящиеся виды. Пока еще далеко не ясно, по какому признаку природа наделяла те или иные виды способностью светиться и какую роль для их существования и жизнедеятельности эта способность играет. Даже у самых простейших биолюминесцентных (бактерий) — имеется специальная ферментная система, обеспечивающая эффективное преобразование химической энергии в свет. Трудно вообразить, чтобы столь сложный аппарат был создан для ненужного процесса. Согласно гипотезе Мак-Элроя и Селиджера, способность люминесцировать является рудиментарным признаком, развившимся в ходе эволюции форм жизни на Земле. 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. Выделяющиеся при окислении субстрата значительные порции энергии могли обеспечить возбуждение молекул и излучение света.





Люминесценция грибов *Omphalotus nidiformis* (сверху) и *Panellus stipticus* (снизу)

[wikipedia.org](http://wikipedia.org)



### Сверхслабая хемилюминесценция

В начале 20-х годов нашего столетия были опубликованы исследования советского биолога А. Г. Гурвича и его сотрудников, в которых обнаружено, что некоторые растительные и животные ткани излучают очень слабую радиацию в ультрафиолетовой области (190—325 мкм). По Гурвичу, излучение вызывается митозом — клеточным делением. В свою очередь под влиянием излучения митоз в некоторых культурах тканей усиливается. На этой основе были сделаны очень чувствительные биологические детекторы излучения, при помощи которых и проводилось исследование излучения, названного митогенетическим.

Для проверки теории Гурвича большое значение имеют попытки, с одной стороны, зарегистрировать излучение физическими детекторами и, с другой стороны — получить эффект усиления митоза иод действием слабых потоков ультрафиолетового света от постороннего источника. Что касается первого вопроса, то едва ли можно усомниться в том, что живые ткани могут излучать, в том числе и в ультрафиолетовой области. Хемилюминесценция клеток в ультрафиолетовой области была показана немецким ученым Бехером (1957 г.) и нашими учеными Н. А. Троицким, С. В. Коневым и М. А. Катибниковым (1961 г.) Ответ на второй вопрос также должен быть, по-видимому, положительным, хотя сейчас еще имеется не слишком много данных. В 1965 г. С. В. Конев показал на синхронных культурах дрожжей, что свет ртутной лампы (280 мкм), ослабленный до  $10^5$  фотонов/(см<sup>2</sup>·сек), в два раза ускоряет деление клеток (в то же время более интенсивные потоки действуют на культуру угнетающе).

В 1961 г. Б. Н. Тарусов, А. И. Поливода и А. И. Журавлев обнаружили слабое свечение в видимой области во многих биологических системах, в том числе в живых тканях и органах; эта хемилюминесценция связана с неферментативным окислением субстрата и возбуждается, по-видимому, в тех же процессах (рекомбинация перекисных радикалов), что и свечение при окислении органических веществ в растворах. Слабое излучение в видимой области имеет, вероятно, ту же природу, что и ультрафиолетовое излучение. Нужно заметить, что оба эти явления не связаны со специализированными органами или ферментной системой — они являются, по выражению проф. Б. Н. Тарусова, «свойством материала», в то время как классическая биолюминесценция есть «свойство конструкции». Поэтому следует отличать сверхслабую хемилюминесценцию от «классической» биолюминесценции. И все же в ряде случаев сверхслабое свечение показывает закономерную связь с глубокими процессами метаболизма. Так, Ю. А. Владимировым и О. Ф. Львовой (Институт биофизики АН СССР, Москва) была установлена четкая симбатность свечения митохондрий печени крысы и окислительного фосфорилирования. Хотя свечение митохондрий не управляется нервной системой и не выполняет специализированной

биологической функции, тем не менее оно обнаруживает ряд черт сходства с классической биолюминесценцией. Так, для свечения митохондрий так же, как и для биолюминесценции светляка, необходим аденозинтрифосфат. Свечение митохондрий усиливается альдегидами подобно биолюминесценции бактерий. Оно угнетается ядами (например, цианистым калием). По мнению Ю. А. Владимирова, возможно, что все типы биолюминесценции явились результатом специализированного развития какой-то части одного исходного механизма, которым мог служить механизм транспорта электронов и сопряженные реакции с участием белков и липидов.

журнал Химия (1966 г)



Science

Растение табака, в которое методом геной инженерии был введен ген светлячка (*Photinus pyralis*), ответственный за производство люциферазы. Когда растение полили раствором, содержащим люциферин, появилось характерное свечение.