

Б. А. РУСИН, В. Н. ЕМОХОНОВ, Е. Л. ФРАНКЕВИЧ,  
член-корреспондент АН СССР В. Л. ТАЛЬРОЗЕ

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЭМИТТЕРА СВЕТА В ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЛЮМИНОЛА МЕТОДОМ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

Изучение хемилюминесцентной (х. л.) реакции сводится к изучению механизма реакции, приводящей к образованию электронно-возбужденных молекул эмиттера света и выяснению свойств этого эмиттера (спектр флуоресценции, абсолютный квантовый выход, время жизни возбужденного состояния). Обычно эмиттер идентифицируется по следующим признакам: совпадение спектров х.л. и флуоресценции предполагаемого эмиттера, выделению молекулы предполагаемого эмиттера в качестве конечного продукта реакции, косвенным свидетельством кинетических данных <sup>(1-3)</sup>. Однако спектры флуоресценции даже разных молекул, обладающих одинаковыми хромофорными группами, могут совпадать. Примером может служить совпадение спектров флуоресценции 3-аминофталата и люминола при  $\text{pH} \geq 11$ . Конечный продукт реакции также может не являться эмиттером, а образовываться после испускания кванта света. Таким образом, обычно проводимая идентификация эмиттера в х.л. реакции неоднозначна.

Мы попытались, не выясняя химического строения молекулы эмиттера в х.л. реакции, определить абсолютный квантовый выход флуоресценции эмиттера,  $\Phi_D$ , его pH-зависимость и штерн-фольмеровскую константу тушения эмиттера подистым калием, чтобы затем сравнить эти характеристики с таковыми для 3-аминофталевой кислоты — молекулы, предполагаемой эмиттером в реакциях х.л. люминола <sup>(1-5)</sup>.

Для определения абсолютного квантового выхода,  $\Phi_D$ , краситель-акцептор энергии вводится непосредственно в реагирующий раствор, тушение х.л. количественно описывалось теорией Ферстера <sup>(6)</sup>, применимость которой гарантировалась широкими спектрами х.л. и поглощения красителя, их хорошим перекрытием, а также добавлением глицерина в раствор в таком количестве, которое сводило на нет влияние диффузии на перенос энергии. По теории Ферстера  $C_0$  — концентрация акцептора, при которой вероятность переноса энергии равна сумме вероятностей всех путей дезактивации донора-эмиттера, описывается следующей формулой

$$C_0^{-2} = \frac{5,9 \cdot 10^{-30} \kappa^2 \Phi_D}{n^4} \int_0^\infty F_D(\bar{\nu}) \varepsilon_A(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4},$$

где  $\varepsilon_A(\bar{\nu})$  — десятичный молярный коэффициент экстинкции акцептора,  $F_D(\bar{\nu})$  — нормированное на единицу спектральное распределение флуоресценции эмиттера,  $\Phi_D$  — квантовый выход флуоресценции эмиттера-донора,  $n$  — показатель преломления раствора,  $\kappa$  — ориентационный множитель,  $\bar{\nu}$  — волновое число <sup>(7)</sup>. Рассчитывая интеграл перекрытия  $s$ , из найденных спектров х.л. и поглощения акцептора  $\pi$ , определяя  $C_0$  из экспериментальной кривой тушения х.л., мы находим значение  $\Phi_D$ .

Спектры х.л., приводимые в литературе <sup>(8)</sup>, были получены для достаточно медленных реакций. Однако изучаемая нами реакция окисления люминола тетранитрометаном в присутствии перекиси водорода протекала за

время  $\leq 0,1$  сек., поэтому спектр х.л. был снят на спектрофотометрической установке по методу непрерывной струи (см. рис. 1). Большая часть экспериментов по тушению х.л. проводилась на спектрофотометрической установке по методу остановленной струи <sup>(9)</sup>. Интенсивность х.л. регистрировалась на определенной длине волны, проводилась коррекция на тривиальное поглощение акцептора. В качестве акцепторов были выбраны флуоресцеин-натрий, эозин-натрий и родамин С, которые, как было по-

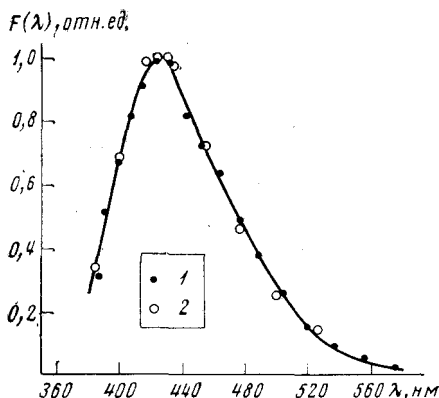


Рис. 1

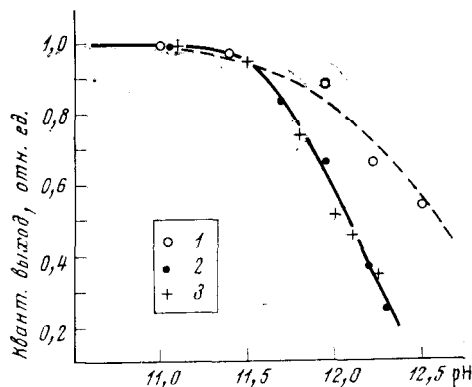


Рис. 2

Рис. 1. Сплошная кривая — спектр реакции окисления люминола ( $\text{LH}_2$ ) геминном в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  <sup>(8)</sup>. 1 — спектр х.л. реакции  $\text{LH}_2 + \text{C}(\text{NO}_2)_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $[\text{LH}_2] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{C}(\text{NO}_2)_4] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 12,0$ . 2 — спектр флуоресценции 3-аминофталевой кислоты

Рис. 2.  $\text{pH}$ -Зависимости квантовых выходов флуоресценции 3-аминофталата и эмиттера в х.л. реакции. Штриховая кривая —  $\text{pH}$ -зависимость для 3-аминофталата <sup>(8)</sup>. 1 —  $\text{pH}$ -зависимость квантового выхода флуоресценции 3-аминофталата, определенная по тушению  $\text{KJ}$ ;  $\text{pH}$ -зависимости  $\Phi_D$ , определенные по тушению х.л.  $\text{KJ}$  (2) и флуоресцеинном натрия (3)

казано, не участвуют в химической реакции и имеют спектры поглощения, хорошо перекрывающиеся со спектром х.л. Используя описанный ранее метод, мы определили  $\Phi_D$ ; результаты эксперимента представлены в табл. 1. Тот факт, что значения  $\Phi_D$ , полученные из тушения х.л. разными красителями, имеющими различные заряды в сильнощелочной среде, хорошо согласуются между собой, может говорить о том, что влияние зарядов донора и акцептора на перенос энергии в данном случае незначительно. Среднее значение  $\Phi_D$  составило  $0,16 \pm 0,04$  эйншт/моль, что не противоречит литературным данным для 3-аминофталата <sup>(8)</sup> при  $\text{pH} = 12,0$ .

Таблица 1

| Краситель          | $C_0 \cdot 10^3 \text{ M}$ | $s \cdot 10^4, \text{ см}^2/\text{ммоль}$ | $\Phi_D$ ,<br>эйншт/моль |
|--------------------|----------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|
| Флуоресцеин-натрий | $9,5 \pm 0,9$              | $6,6 \pm 0,7$                             | $0,15 \pm 0,04$          |
| Эозин-натрий       | $9,5 \pm 0,9$              | $5,6 \pm 0,5$                             | $0,17 \pm 0,04$          |
| Родамин С          | $14,0 \pm 1,5$             | $3,3 \pm 0,3$                             | $0,14 \pm 0,04$          |

Измерение  $\Phi_D$  при различных значениях  $\text{pH}$  реагирующего раствора дало возможность найти  $\text{pH}$ -зависимость квантового выхода флуоресценции эмиттера, которая отличается от таковой для 3-аминофталата (см. рис. 2). Этот результат показывает, что в случае изучаемой реакции ион 3-аминофталата, обычно предполагаемый эмиттером в х.л. люминола, таковым не является. Для проверки мы использовали тушение х.л. иодистым калием, который, как было показано, не участвует в химической реакции.

В этих экспериментах тушение проводили постоянной концентрацией иодистого калия при разных значениях рН. Полученная таким образом рН-зависимость хорошо согласуется с рН-зависимостью  $\Phi_D$ , определенной с помощью красителя и подтверждает сделанное предположение. Для дополнительной проверки изучалось тушение х.л. и флуоресценции 3-аминофталата в зависимости от концентрации иодистого калия. Оказалось, что эти зависимости подчиняются уравнению Штерна-Фольмера, причем штерн-фольмеровская константа для тушения эмиттера в х.л. в 10 раз больше таковой для 3-аминофталата в аналогичных условиях (солевой эффект учитывался; при концентрации иодистого калия  $5 \cdot 10^{-2}$  М он не превышает 25%).

Таким образом, доказано, что обычно предполагаемый эмиттером света при х.л. окислении люминола ион 3-аминофталата таковым не является (или по крайней мере является не всегда). Поэтому при изучении х.л. люминола нужна идентификация эмиттера по большему числу признаков, чем это делалось раньше.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
27 I 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. H. White, O. Zafiriou et al., J. Am. Chem. Soc., v. 86, 940 (1964). <sup>2</sup> E. H. White, M. M. Bursey, ibid., p. 941. <sup>3</sup> E. H. White, D. F. Roswell, Accounts Chem. Res., v. 3, 54 (1970). <sup>4</sup> E. H. White, Light and Life, Baltimore, 1961, p. 183. <sup>5</sup> H. H. Seliger, ibid., p. 200. <sup>6</sup> Th. Förster, Disc. Farad. Soc., v. 27, 7 (1959). <sup>7</sup> Th. Förster, Ann. Phys., v. 6, 67 (1948). <sup>8</sup> J. Lee, H. H. Seliger, Photochem. and Photobiol., v. 11, 247 (1970). <sup>9</sup> А. С. Шаломеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1035.