

УДК 535.37

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛЮМИНОЛА ДИФТОРИДОМ КСЕНОНА. СТАДИЯ ИСПУСКАНИЯ СВЕТА

Большинство хемилюминесцентных реакций в жидкой фазе, включая и реакцию окисления люминола (3-аминофталгидрида), является сложными, многостадийными процессами. Определяющая элементарная стадия — акт образования электронно-возбужденного эмиттера (конечного или промежуточного продукта) оказывается замаскированной массой побочных процессов и недоступной для прямого экспериментального изучения. Как было показано нами ⁽¹⁾, даже значительно более простая задача — идентификация эмиттера является весьма трудоемкой. Идентификация же природы эмиттера, с одной стороны, важна для уверенного построения кинетической схемы хемилюминесцентной реакции, а с другой, — позволяет вплотную приблизиться к механизму элементарного акта образования электронного возбуждения в хемилюминесценции (х.л.).

Для изучения свойств эмиттеров в хемилюминесцентных реакциях окисления люминола, которые можно использовать для идентификации, мы применили метод переноса энергии ⁽¹⁻⁴⁾. Было показано, что обычно предполагаемый эмиттером ион 3-аминофталевой кислоты (см., например, ^(5, 6)), в действительности является таковым в реакции окисления люминола гипохлоритом натрия в присутствии перекиси водорода. При этом сравнивались абсолютный квантовый выход флуоресценции и его рН-зависимость, штерн-вольмеровская константа тушения флуоресценции анилином и температурная зависимость квантового выхода флуоресценции эмиттера с аналогичными характеристиками 3-аминофталата. В то же время, мы доказали, что в реакции окисления люминола тетранитрометаном в присутствии перекиси водорода этот ион эмиттером не является. Таким образом, мы убедились, что природа эмиттера в х.л. зависит от используемого окислителя и, возможно, от условий проведения реакции.

В данной работе мы изучали характеристики эмиттера в реакции окисления люминола дифторидом ксенона, х.л. в которой впервые наблюдали А. П. Пурмаль, Ю. Н. Козлов и А. А. Надеждин. Целью было показать, что условия проведения реакции влияют на природу эмиттера.

Методика проведения эксперимента описана в ⁽²⁾.

На рис. 1 приведен спектр х.л. в реакции окисления люминола дифторидом ксенона и спектр х.л. в тех же условиях, но с добавкой перекиси водорода ($[H_2O_2] = 10^{-2} M$). Из рис. 1 видно, что спектр х.л. меняется при добавлении перекиси водорода. Это свидетельствует о том, что в этих двух случаях эмиттеры различны. Спектр х.л. в случае добавки перекиси водорода совпадает со спектром флуоресценции 3-аминофталата, что видно из рис. 1, в то же время спектр х.л. в отсутствие перекиси водорода может быть как индивидуальным спектром, так и наложением спектров флуоресценции двух различных молекул. Можно ожидать, что эмиттером света является один из конечных продуктов реакции. Исследование спектров флуоресценции и рН-зависимостей квантовых выходов флуоресценции продуктов реакции с перекисью водорода и без нее на спектрофлуориметре показало, что в перекисной реакции имеется один флуоресцирующий

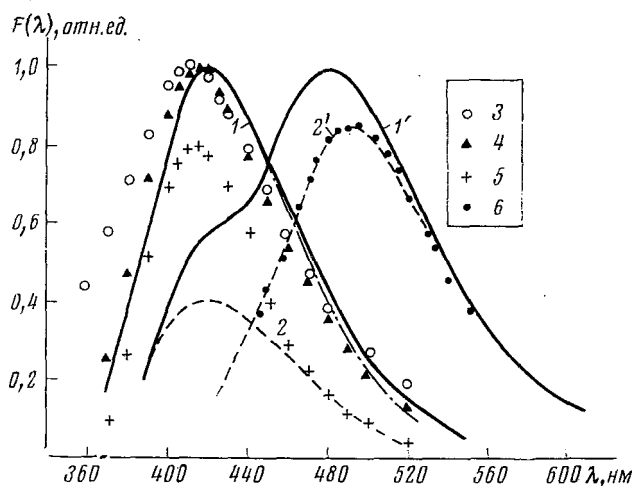


Рис. 1. Спектры хемилюминесценции (1, 1', 2, 2') и флуоресценции (3-6). 1 и 1' — реакции окисления люминола (10^{-3} M) дифторидом ксенона ($3 \cdot 10^{-3}$ M) в присутствии H_2O_2 (10^{-2} M) (1) и без H_2O_2 (1'); 2, 2' — разложение спектра х.л. бесперекисной реакции, 3-6 — спектры флуоресценции продуктов реакции окисления люминола дифторидом ксенона в присутствии H_2O_2 (3) и без H_2O_2 (4-6) (4 — продукт I, $\lambda_{\text{возб}}=300$ нм, pH 10,0; 5 — продукт II, $\lambda_{\text{возб}}=330$ нм, pH 3,5; 6 — продукт III, $\lambda_{\text{возб}}=370$ нм, pH 11,0). Реакции проводились в буфере при pH 11,0

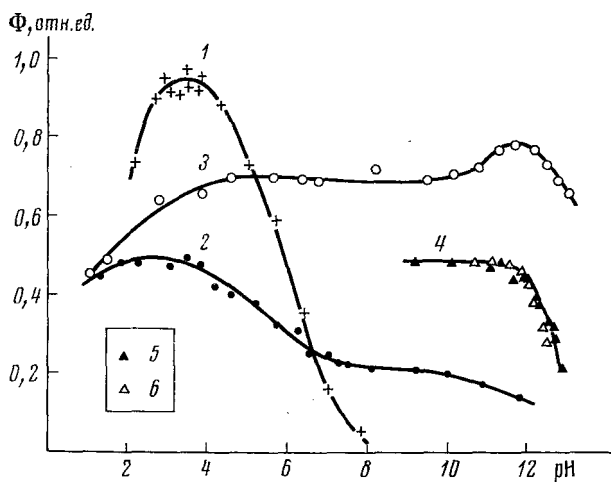


Рис. 2. Зависимости квантовых выходов флуоресценции продуктов и эмиттера от pH среды. 1 — выход продуктов II в бесперекисной реакции, $\lambda_{\text{возб}}=330$ нм и $\lambda_{\text{фл}}=415$ нм; 2 — выход продукта III в бесперекисной реакции с $\lambda_{\text{возб}}=400$ нм и $\lambda_{\text{фл}}=495$ нм; 3 — выход продукта перекисной реакции с $\lambda_{\text{возб}}=300$ нм и $\lambda_{\text{фл}}=415$ нм; 4 — выход 3-аминофталата; точки 5 и 6 на кривой 4 — выходы продукта I ($\lambda_{\text{возб}}=300$ нм и $\lambda_{\text{фл}}=415$ нм) в бесперекисной реакции и эмиттера в перекисной реакции соответственно. Концентрация продуктов и 3-аминофталата порядка 10^{-5} M

продукт, а в бесперекисной реакции три. Результаты этих исследований приведены на рис. 1 и 2.

В то же время тонкослойная хроматография продукта перекисной реакции позволяла выделить три флуоресцирующих вещества. Таким образом, приходилось сделать вывод, что в исследуемой реакции могут образовываться продукты с очень близкими флуоресцентными свойствами, и поэтому флуоресцентный анализ конечных продуктов требует опреде-

ленной осторожности. Из рис. 1 и 2 видно, что ни один из продуктов (ни одна из смесей продуктов) по спектральным свойствам не совпадает с 3-аминофталатом. Поэтому для идентификации эмиттера в реакции окисления люминола дифторидом ксенона в присутствии перекиси водорода мы использовали разработанный нами ранее метод переноса энергии. Мы измерили абсолютный квантовый выход флуоресценции эмиттера Φ_D^0 и его pH-зависимость, а также штерн-вольмеровскую константу тушения флуоресценции эмиттера анилином. Для определения Φ_D^0 , так же как и в работах (¹, ³), снимались зависимости эффективности тушения х.л. на длине волны 405 нм от концентрации флуоресцеина натрия. Методом, описанным в (²), было доказано, что краситель не влияет на скорость образования электронно-возбужденных состояний. Экспериментально измеряемые эффективности тушения х.л. корректировались на тривиальное поглощение красителем света х.л. на данной длине волны. Было получено, что при pH 11,0 $\Phi_D^0 = 0,28 \pm 0,1$ эйнштейн/моль. Проводя реакцию при разных pH среды нам удалось измерить pH-зависимость Φ_D^0 (см. рис. 2), которая, так же как и величина Φ_D^0 , хорошо согласуется с аналогичными характеристиками для 3-аминофталата (⁶).

Для определения штерн-вольмеровской константы тушения флуоресценции эмиттера анилином, который наряду с тушением флуоресценции участвует химически в реакции окисления люминола, мы измеряли абсолютный квантовый выход флуоресценции эмиттера при различных концентрациях анилина. Сначала измерялся квантовый выход флуоресценции эмиттера в присутствии анилина Φ_D^A и без него Φ_D^0 , а затем по зависимости $(\Phi_D^A/\Phi_D^0 - 1)$ от концентрации анилина определялась штерн-вольмеровская константа, которая в данном случае составила $16 \pm 2 \text{ M}^{-1}$. Эта величина совпадает с измеренным нами значением $13 \pm 2 \text{ M}^{-1}$ для тушения 3-аминофталата анилином. Таким образом, можно считать доказанным, что 3-аминофталат является эмиттером в реакции окисления люминола дифторидом ксенона в присутствии перекиси водорода.

Спектр флуоресценции продукта III лежит в том же спектральном диапазоне, что и спектр х.л. реакции без перекиси водорода. Поэтому можно предположить, что этот продукт является эмиттером света в этой реакции, а второй максимум в коротковолновой части спектра определяется 3-аминофталатом (см. рис. 1). Возможное разложение спектра х.л. бесперекисной реакции на спектры, совпадающие со спектрами флуоресценции 3-аминофталата и продукта III, приведены на рис. 1. Продукты нами пока не идентифицированы.

Таким образом, на примере реакции окисления люминола дифторидом ксенона показано, что не только в зависимости от выбора окислителя, но и от условий проведения реакции электронно-возбужденными могут оказаться различные молекулы.

Авторы признательны Б. Л. Корсунскому за любезно предоставленный дифторид ксенона.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Русин, В. Н. Емохонов и др., ДАН, т. 224, 1374 (1975). ² Б. А. Русин, В. Н. Емохонов и др., Хим. высоких энергий, т. 10, № 1 (1976). ³ Б. А. Русин, В. Н. Емохонов и др., там же, т. 10, № 1 (1976). ⁴ Б. А. Русин, В. Н. Емохонов и др., там же, т. 10, № 1 (1976). ⁵ E. H. White, O. Zafirion et al., J. Am. Chem. Soc., v. 86, 940 (1964). ⁶ J. Lee, H. H. Seliger, Photochem. and Photobiol., v. 11, 247