

УДК 535.37 : 531.1

## ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

*В. И. Паписова, В. Я. Шляпинтох, Р. Ф. Васильев*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1416
II. Хемилюминесценция пламен	1417
III. Реакции атомов азота, кислорода и водорода	1420
IV. Инфракрасная хемилюминесценция в термических реакциях	1422
V. Реакции окисления в жидкой фазе, сопровождающиеся яркой хемилюминесценцией	1424
VI. Системы со слабой хемилюминесценцией	1429

### I. ВВЕДЕНИЕ

Хемилюминесценция — свечение, сопровождающее химические реакции — тесно связана с кинетикой и механизмом реакций.

Появление возбужденных состояний в зоне реакции обусловлено протеканием экзотермических элементарных актов. Измеряемая на опыте интенсивность свечения пропорциональна скорости того элементарного процесса, в котором выделяется энергия и, следовательно, закономерно связана с кинетическими параметрами реакции. Исследование кинетики, температурной зависимости, спектров свечения может дать много ценного для познания как механизма реакции, так и самого явления хемилюминесценции, путей преобразования химической энергии в излучение.

Следует подчеркнуть, что изучение хемилюминесценции в отрыве от механизма соответствующей реакции едва ли может быть плодотворным. Например, ослабление свечения при введении в реакционную смесь нового компонента равным образом может быть объяснено либо его тормозящим действием на скорость реакции, либо его тушающим действием на возбужденные состояния, скорость появления которых осталась прежней. Выбор между указанными — принципиально разными — причинами невозможен без информации о скорости химической реакции и влиянии на нее добавки.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению взаимосвязи хемилюминесценции и кинетики реакций. Из значительного числа работ по хемилюминесценции выбраны те, в которых либо исследовалась хемилюминесценция в реакциях с надежно установленным механизмом, либо проводилось параллельное изучение реакции как по хемилюминесценции, так и методами химической кинетики.

Особое внимание уделено перспективам применения хемилюминесценции как метода количественного исследования кинетики реакций.

Основной материал разделен на три части: 1) газофазные реакции (горячие и холодные пламена, реакции атомов, получаемых в высоких концентрациях в электроразрядах); 2) жидкофазные реакции (окисление циклогидразидов и акридиновых соединений), сопровождающиеся яркой хемилюминесценцией; 3) реакции, сопровождающиеся очень

слабой хемилюминесценцией. Принципиально эти реакции не отличаются от упомянутых выше, но они включают широкий круг реакций, в том числе интересных в научном и практическом отношениях. Поэтому они выделены в отдельную группу.

## II. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛАМЕН

Интенсивность свечения многих пламен превышает равновесную, отвечающую температуре пламени. В частности, свечение холодных и разреженных пламен является чисто хемилюминесцентным. Излучение низкотемпературных пламен в большей или меньшей степени представляет собой хемилюминесценцию<sup>1, 2</sup>. Вывод о неравновесном характере излучения может быть сделан из сопоставления абсолютной интенсивности излучения с интенсивностью излучения черного тела, имеющего температуру пламени. Так, по данным Кондратьева<sup>1</sup>, в пламени водорода с кислородом при 10 мм рт. ст. и 1000°К интенсивность излучения превышает равновесную в 10<sup>12</sup> раз, а в пламени 2CO + O<sub>2</sub> при 100 мм рт. ст. и 1400°К — в 10<sup>10</sup> раз.

Вывод о характере излучения может быть сделан также из измерений распределения интенсивности в спектре излучения. На неравновесный характер излучения указывает различие между истинной температурой пламени и вращательной температурой отдельных частиц; например, в кислородном пламени ацетилена при давлении 1 атм истинная температура равна 3400°К, при этом вращательная температура гидроксила составляет 5400°К, а вращательная температура C<sub>2</sub> — 4700°К<sup>3</sup>. Наконец, об отклонениях от равновесия можно судить по характерному явлению тушения люминесценции при повышении давления реагентов или введении инертных газов. Явления тушения наблюдались, например, в пламенах водорода и окиси углерода<sup>1</sup>.

Спектры испускания пламен обычно состоят из системы или нескольких систем полос, наблюдаемых на фоне непрерывного спектра. Источником энергии, за счет которой возникает хемилюминесценция, являются, как правило, реакции рекомбинации (или диспропорционирования) атомов и свободных радикалов, в которых сразу, в одном акте, выделяется большая порция энергии, эквивалентная квантам видимой и ультрафиолетовой областей спектра. Поэтому измерения хемилюминесценции в пламенах дают информацию о реакционной способности атомов и свободных радикалов, их концентрациях и о распределении их концентраций в пламени и продуктах сгорания.

Использование данных хемилюминесценции с целью изучения кинетики реакций в пламенах и продуктах сгорания основано на существовании пропорциональной зависимости между интенсивностью свечения *I* и скоростью *w* химического процесса, приводящего к хемилюминесценции:

$$I = \eta_{хл} w, \quad (1)$$

где  $\eta_{хл}$  — коэффициент пропорциональности, характеризующий квантовый выход свечения. Коэффициент  $\eta_{хл}$  в общем случае может зависеть от состава смеси, в которой идет реакция, и от температуры. Основной причиной изменения выхода света является изменение состава смеси. При этом коэффициент  $\eta_{хл}$  может изменяться как за счет усиления или ослабления процессов тушения, так и за счет процессов переноса энергии, благодаря которым может изменяться состав люминесцирующих частиц; изменение выхода свечения с температурой, как

правило, невелико и связано, в основном, с температурной зависимостью вероятности безызлучательных переходов. Для измерения кинетики могут быть использованы различные варианты хемилюминесцентных методов:

а. Измерение интенсивности свечения в хемилюминесцентной реакции, идущей в системе.

б. Измерение интенсивности свечения добавки люминесцирующего вещества. В этом случае в самой исследуемой системе хемилюминесцентные реакции могут вообще отсутствовать. Хемилюминесценция добавленного вещества (активатора) возникает благодаря переносу энергии.

в. Измерение интенсивности свечения, возникающего при добавлении вещества, которое вступает в хемилюминесцентную реакцию с одним из компонентов системы. В этом случае также хемилюминесцентные реакции в самой исследуемой системе могут отсутствовать.

Все эти варианты хемилюминесцентных методов используются в кинетических исследованиях реакций в пламенах. Особенно часто используют два последних варианта.

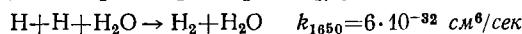
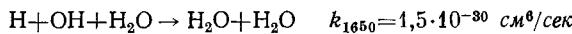
### 1. Хемилюминесцентные реакции с добавленными веществами

Объектом большинства количественных исследований хемилюминесценции являются пламя и продукты реакции горения водорода. Реакция идет с участием атомов О, Н и радикала OH. Применение хемилюминесцентных методов дает возможность измерить относительные и абсолютные концентрации этих частиц, их распределение в продуктах сгорания, получить значения констант скорости их рекомбинации.

Распределение концентраций атомов Н в пламени водорода и в продуктах реакции измерялось, например, по свечению, возникающему при введении в пламя меди. При этом регистрируется яркая полоса испускания CuH, интенсивность которой  $I_{\text{CuH}}$  при  $\lambda = 4280 \text{ \AA}$  пропорциональна концентрации атомов Н<sup>4,5</sup>. Рид и Сагден показали, что константа  $k'$  в выражении  $I_{\text{CuH}} = k' [\text{H}]$  не зависит от температуры<sup>6</sup>. Поэтому  $[\text{H}]/[\text{H}]_0 = I_{\text{CuH}}/I_{\text{CuH}}^0$   $I_{\text{CuH}}^0$  — интенсивность свечения при концентрации атомов Н, выбранной за единицу] и по  $I_{\text{CuH}}$  можно измерять относительные концентрации атомов Н. Из этих измерений можно перейти и к абсолютным значениям концентраций, если в одной точке измерить [Н] каким-либо абсолютным методом. По данным Сагдена<sup>7</sup>, в продуктах сгорания водорода быстро устанавливается равновесие:

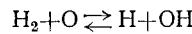


Это дает возможность определять концентрацию радикалов OH и их распределение в продуктах водородного пламени по известным значениям [Н] и константы равновесия процесса (2). Таким способом в работе<sup>5</sup> измерены константы скорости реакций рекомбинации



В водородных пламенах с высоким содержанием горючего возникает сплошное излучение в видимой области при добавках галоидов за счет реакции  $\text{H} + \text{X} \rightarrow \text{HX} + h\nu^8$ , где X — атом галоида. Это свечение подобно континууму пламени водорода, возникающему в реакции  $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + h\nu^9$ . Слабый континуум, испускаемый в видимой области, когда

в пламя водорода добавлен щелочной металл Ме, имеет интенсивность, пропорциональную  $[\text{OH}] [\text{Me}]$ . Континуум возникает, по-видимому, в реакции  $\text{Me} + \text{OH} \rightarrow \text{MeOH} + h\nu^{10}$ . Во всех этих случаях по интенсивности свечения можно определить относительную концентрацию атомов Н и радикалов OH в различных частях пламени и продуктах сгорания. По этим данным может быть вычислено и распределение атомов кислорода, поскольку в пламени быстро устанавливается равновесие:



Для определения концентрации атомарного кислорода в последнее время часто применяют метод, предложенный Гейдоном<sup>11</sup>, который основан на измерении интенсивности желто-зеленого свечения в реакции



В работах Гейдона этот метод использовался лишь качественно. Свечение служило индикатором на атомарный кислород. В работе Кармиловой и Кондратьева<sup>12</sup>, в которой были проведены измерения абсолютной интенсивности желто-зеленого свечения  $\text{NO}_2$ , показано, что интенсивность свечения количественно характеризует концентрацию атомарного кислорода в пламени СО. Концентрация атомов О оказалась близкой к равновесной в пламенах с температурой выше 2600° К; при более низких температурах она превышает равновесную. Возможность количественного использования реакции (3) для измерения относительных и абсолютных концентраций атомарного кислорода в пламенах подтверждена в более поздних работах. Так, Джеймс и Сагден<sup>13</sup> показали, что интенсивность свечения продуктов сгорания водорода, к которому примешана окись азота, пропорциональна  $[\text{NO}]$  и концентрации атомов О, которая вычислялась по значениям констант равновесия. В работе<sup>14</sup> измерения абсолютного выхода света в реакции (3), протекающей в продуктах сгорания пламени водорода, использованы для измерения константы скорости реакции (3)\*. Значение константы скорости  $2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3/\text{сек}$  хорошо согласуется со значением, полученным в работе Кауфмана<sup>15</sup> другим методом.

## 2. Свечение добавок люминесцирующих веществ

В спектрах многих пламен можно наблюдать линии испускания примесей различных металлов. По предположению Гейдона и Вольфхарда<sup>3</sup>, возбуждение атомов металлов в пламенах осуществляется за счет энергии процессов рекомбинации атомов и свободных радикалов. Число возбужденных атомов примеси может соответствовать температуре пламени, но может и значительно превосходить равновесное значение. Это особенно характерно для низкотемпературных и разреженных пламен, в которых концентрация атомов и свободных радикалов намного превышает равновесную. Измерения интенсивности излучения примеси металла могут быть использованы как количественный метод изучения кинетики реакций атомов и свободных радикалов. Так, в работе<sup>16</sup> по затуханию хемилюминесценции металлического натрия была измерена кинетика рекомбинации атомарного водорода при 1072° К

\* В работе методом линейчатого поглощения<sup>1</sup> измерялась концентрация гидроксила. Концентрация атомов О вычислялась по значениям константы равновесия реакции  $2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ .

в продуктах сгорания смеси  $H_2 + O_2 + N_2$ . При этом абсолютная концентрация атомов H измерялась по скорости их реакции с  $D_2O$  или  $D_2$ .

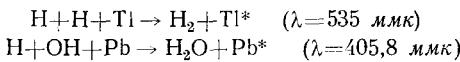
Водород в продуктах сгорания исчезает по реакциям:



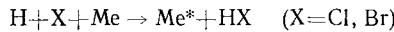
Если  $Me = Na$ , то обе реакции приводят к образованию возбужденных атомов натрия, испускающих резонансную линию. Вероятность возбуждения натрия в этих реакциях порядка единицы<sup>17</sup>.

Поскольку концентрация атомов H и радикалов OH сбалансираны процессом (2), то по уменьшению интенсивности свечения можно измерять относительную концентрацию атомов H, хотя они исчезают сразу по двум реакциям (4) и (5). Ход интенсивности свечения практически не зависит от соотношения между  $N_2$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ . Они, видимо, одинаково эффективны как трети частицы.

Аналогичные измерения могут быть проведены и с другими металлами, например с таллием и свинцом, резонансное излучение которых возбуждается в процессах<sup>18</sup>:



Новые реакции возбуждения возникают при одновременном введении в водородное пламя галоидов  $X_2$  и паров металлов<sup>19</sup>:



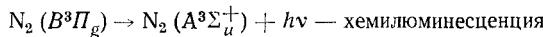
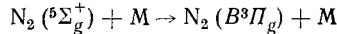
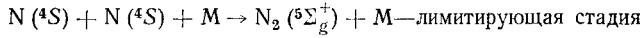
В этих процессах теплота реакции может почти полностью переходить в энергию возбуждения атома металла. Так, теплота реакции  $H + Cl$  (102 ккал/моль)<sup>\*</sup> почти полностью используется для возбуждения атома свинца (потенциал возбуждения 100 ккал). Измерения свечения атомов металлов в реакциях между атомами водорода и галоидов также могут быть использованы в кинетических исследованиях.

### III. РЕАКЦИИ АТОМОВ АЗОТА, КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА

Методы, аналогичные описанным выше, применяются и для исследования непламенных реакций атомов N, O и H. В этом случае атомы, как правило, получают в электроразрядах, и их реакции исследуют в струевых установках по распределению интенсивности свечения вдоль трубы-реактора.

#### 1. Реакции атомарного кислорода

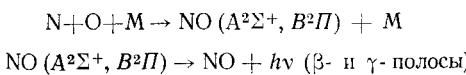
В 1900 г. было обнаружено, что в азоте, прошедшем через электроразряд, возникает желтое послесвечение<sup>20</sup>, связанное с реакциями<sup>21</sup>:



Исследование, в котором одновременно регистрировалась интенсивность свечения и измерялась масс-спектрометрически концентрация атомарного азота<sup>21</sup>, показало, что  $I = \alpha [N]^2$ , причем величина коэффи-

\* В дальнейшем вместо ккал/моль мы будем писать ккал.

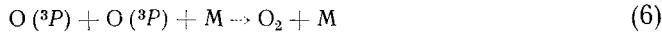
циента  $\alpha$  пропорциональна давлению  $N_2$ . Это показывает, что свечение возникает в результате тримолекулярной реакции рекомбинации. Измерения абсолютной интенсивности свечения позволили оценить константу скорости рекомбинации  $N$  ( $2 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{сек}$ )<sup>21</sup>. Более точное значение константы —  $1,72 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{сек}$  получено путем измерения распределения интенсивности свечения вдоль трубы, через которую пропускалась смесь атомарного и молекулярного азота из электроразряда<sup>22</sup>. Для измерения абсолютной концентрации применяли метод «хемилюминесцентного титрования» атомов азота при помощи  $NO$ , предложенный в работе<sup>23</sup>. Из малого объема через калиброванное отверстие в трубу, по которой идет струя из электроразряда, подают окись азота. При этом происходит очень быстрая реакция:  $N + NO \rightarrow N_2 + O$  и возникает новая хемилюминесцентная реакция  $O + NO \rightarrow NO_2 + h\nu$ . Желтое свечение азота сразу не исчезает, и появляется желто-зеленое, связанное с реакцией атомарного кислорода. Поскольку сосуд с окисью азота имеет малый объем, то скорость истечения  $NO$  быстро падает, и когда  $NO$  уже недостаточно и остаются атомы  $N$ , то появляется новое сине-фиолетовое свечение, связанное с реакцией<sup>22, 24</sup>:



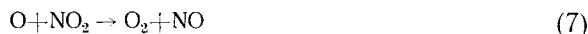
В момент появления сине-фиолетового свечения количество подаваемых молекул  $NO$  равно количеству атомов  $N$  азота. В этот момент времени измеряют давление  $NO$  в сосуде, по градуировочной кривой определяют поток  $NO$  и таким образом получают концентрацию атомов азота. «Титрование» занимает несколько минут.

## 2. Реакции атомарного кислорода

Реакция рекомбинации атомарного кислорода



не дает хемилюминесценции. Тем не менее, скорость и константа скорости этой реакции могут быть измерены хемилюминесцентными методами. Если в струю, содержащую атомы кислорода, ввести малые количества  $NO$ , то возникает достаточно яркое свечение, интенсивность которого пропорциональна концентрации атомарного кислорода<sup>25-28</sup>. В то же время, при малых концентрациях  $NO$  реакция  $NO + O \rightarrow NO_2$  идет медленно в сравнении с другими реакциями атомов  $O$ , и она практически не влияет на их концентрацию<sup>23</sup>. Образующаяся двуокись азота с очень большой скоростью реагирует с атомами  $O$  с регенерацией  $NO$

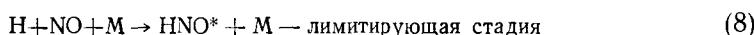


Реакция (7) используется для хемилюминесцентного «титрования» атомов  $O$ . В струю подают постепенно увеличивающийся поток  $NO_2$ . В результате быстрой реакции (7)  $[O]$  убывает, а  $[NO]$  увеличивается. Интенсивность свечения, пропорциональная произведению  $[O]$   $[NO]$ , проходит через максимум. При дальнейшем увеличении потока  $NO_2$  интенсивность свечения резко убывает. Конечная точка титрования отвечает полному исчезновению свечения в трубе. В этой точке подача  $NO_2$  равна концентрации  $O$ <sup>29</sup>. Вариант этого метода, приводящий, по-видимому, к более точным результатам, описан в работе<sup>30</sup>. Измерения распределения интенсивности свечения вдоль трубы и применение хе-

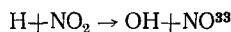
миллюминесцентного титрования позволяют измерить константу скорости реакции (6) <sup>29, 30</sup>. Методика перспективна для количественного исследования и других реакций атомарного кислорода. Так, в работе <sup>29</sup> исследовалась кинетика расходования атомов кислорода в присутствии  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2O$ ,  $C_6H_6$ ,  $SO_2$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $H_2O$ ,  $O_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $Cl_2$  и  $Br_2$ . Результаты, полученные с применением хемилюминесцентного метода, подробно рассмотрены в вышедшей недавно обзорной работе Кауфмана <sup>31</sup>.

### 3. Реакции атомов водорода

В реакции рекомбинации атомарного водорода, катализируемой окисью азота, возникает свечение в красной и ближней инфракрасной частях спектра, связанное с испусканием возбужденных молекул  $HNO$  <sup>32-34</sup>:



Излучение  $HNO^*$  наблюдается и в быстро идущей реакции:

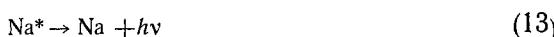


Кинетику катализированной рекомбинации изучали <sup>33, 34</sup> в струе низкого давления (1—2 мм рт. ст.) по интенсивности красного свечения. Константа скорости реакции (8) и интенсивность существенно зависят от природы третьей частицы  $M$ ; при этом  $I \sim [H][NO]$ . По распределению интенсивности вдоль струи и калориметрическим измерениям концентрации атомов  $H$  определена константа скорости реакции (8), равная  $1,3 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{сек}$  (при  $M = H_2$ ).

Возможно, что в дальнейшем эту реакцию можно будет использовать, как индикатор на атомарный водород, и применять для изучения его реакций с различными молекулами подобно тому, как это делалось для реакций атомарного кислорода.

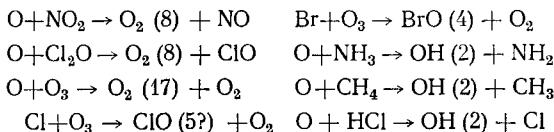
## IV. ИНФРАКРАСНАЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Распределение энергии в продуктах экзотермических реакций не является равновесным; например, можно сослаться на результаты, полученные в серии работ М. Поляни с сотрудниками, в которых исследовались реакции паров щелочных металлов с галогенами, а также органическими и неорганическими соединениями галогенов. Кинетика и закономерности хемилюминесценции в этих реакциях подробно обсуждаются в ряде обзорных статей и монографий <sup>2, 35, 36</sup>. Здесь будут рассмотрены только факты, свидетельствующие об образовании в этих реакциях возбужденных частиц, находящихся в колебательно-возбужденном или метастабильном состоянии. Простейшая реакция — реакция между парами натрия и галогеном  $X_2$  — идет по схеме:



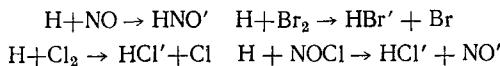
где  $\text{NaX}'$  — возбужденная молекула. Основное доказательство образования молекул  $\text{NaX}'$  и возбуждения натрия в реакции (12) основано на исследовании тушения хемилюминесценции посторонними газами, которое показало, что хемилюминесценция тушится значительно сильнее, чем флуоресценция натрия. Если реакция проводится в струевой установке, то в соответствии со схемой (10) — (13) зона максимальной интенсивности свечения смешена в направлении потока. Интересно отметить, что в отдельных случаях теплота реакции практически полностью превращается в энергию возбуждения; например, испускание резонансной линии натрия 0,589  $\mu$  (48,5 ккал) наблюдается в реакции  $\text{Na}_2 + \text{I} \rightarrow \text{NaI} + \text{Na}$ , тепловой эффект которой составляет 49,5 ккал.

Спектральным методом образование колебательно-возбужденных молекул в химическом процессе было впервые обнаружено Маккини, Гарвином и Будартом<sup>37</sup> на примере реакции атомов водорода с озоном:  $\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH}' + \text{O}_2$ . Реакцию проводили при давлении 0,2 мм рт. ст. в реакторе, представляющем собой две коаксиально расположенные трубы. Поток озона из внутренней трубы поступал в атмосферу частично диссоциированного водорода, прошедшего через разрядную трубку. На выходе из внутренней трубы возникало красное свечение колебательно-возбужденных радикалов  $\text{OH}'$ , спектр которого снимали на фотопластинку. В спектре обнаружены полосы, отвечающие переходам с колебательных уровней вплоть до уровня с квантовым числом 9. Энергия этого самого высокого уровня (75 ккал) близка к тепловому эффекту реакции (78 ккал). Колебательно-возбужденные молекулы были обнаружены и в большом числе фотохимических и термических реакций. Методом импульсного фотолиза колебательно-возбужденные частицы получены, например, в реакциях<sup>38-40</sup> (в скобках указан номер наивысшего наблюдавшегося колебательного уровня):



Концентрации возбужденных частиц здесь велики, и их идентифицируют по спектрам поглощения.

Исследованиям ИК хемилюминесценции посвящена серия работ Дж. Поляни с сотрудниками<sup>41-45</sup>, обнаруживших по спектрам испускания образование колебательно-возбужденных молекул, например, в реакциях:



Как видно из приведенных уравнений, в реакциях атомов с трехатомными молекулами теплота реакции распределена между продуктами неравномерно. Большая часть, а в отдельных случаях вся энергия, сосредоточена на образующейся связи. Лишь в реакции  $\text{H} + \text{NOCl}$  колебательно-возбужденными оказались обе частицы  $\text{NO}'$  и  $\text{HCl}'$ . Однако и в этом случае распределение энергии было неравномерным: излучение  $\text{NO}'$  составляло всего лишь несколько процентов от излучения  $\text{HCl}'$ <sup>45</sup>.

Каждая из приведенных в настоящем разделе реакций прежде считалась элементарной. Однако образование возбужденных продуктов, находящихся в различных колебательных состояниях, показывает, что эта точка зрения является упрощенной. В действительности, измеряе-

мая константа скорости представляет собой сумму констант скорости реакций, приводящих к продуктам, которые находятся на различных колебательных уровнях. Поэтому исследование энергетического спектра образующихся продуктов представляет исключительный интерес для построения количественной теории элементарных актов химических процессов. Первые работы в этом направлении были недавно проведены. В реакции  $H + O_3$  из измерений распределения OH по колебательным уровням при начальном давлении 2–5 мм рт. ст. сделан вывод о том, что константы скорости образования различных возбужденных состояний OH приблизительно одинаковы<sup>46</sup>. Однако этот вывод не может считаться окончательным и нуждается в дополнительной проверке. Так, в работах<sup>44, 45, 47, 48</sup> на примере реакций  $H + NOCl$  и  $H + Cl_2$  показано, что распределение HCl по колебательным уровням существенно зависит от начального давления и парциального давления HCl. При более высоких давлениях (0,1–0,2 мм рт. ст. для  $H + Cl_2$  и 1–2 мм рт. ст. для  $H + NOCl$ ) распределение HCl по колебательным уровням близко к Больцмановскому, и относительные константы скорости образования молекул HCl на данном колебательном уровне для обоих реакций оказываются близкими, несмотря на различие в природе реагирующих молекул (молекула  $Cl_2$  — неполярна, а  $NOCl$  — полярна) и в тепловых эффектах реакций. Эти результаты можно объяснить тем, что при более высоких давлениях первоначальное распределение энергии по колебательным уровням сильно искажается вторичными процессами перераспределения энергии.

При давлениях порядка  $10^{-2}$  мм рт. ст. в системе  $H + Cl_2$  исчезает излучение с уровней, расположенных выше  $v=5$  (при больших давлениях наблюдался уровень  $v=6$ ). В системе  $H + NOCl$  не наблюдается излучение с уровнями  $v=8$  и  $v=9$ , которое было при больших давлениях. Распределение по колебательным уровням становится резко небольцмановским и сильно различным для обоих систем. В этих условиях реакция идет с наибольшей скоростью с образованием молекул HCl на самых низких колебательных уровнях; например, в реакции  $H + Cl_2$  скорость образования HCl ( $v=3$ ) приблизительно в 35 раз выше, чем HCl ( $v=5$ ). Самые высокие колебательные уровни при больших давлениях возбуждаются, по-видимому, в результате перераспределения энергии.

## V. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ЯРКОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

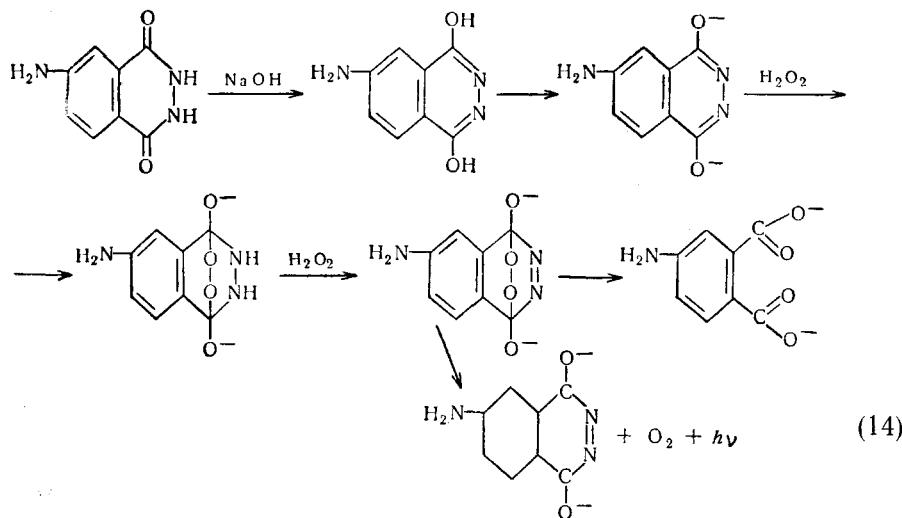
### 1. Окисление циклических гидразидов

Хемилюминесценция, сопровождающая окисление гидразида 3-аминофталевой кислоты (люминола) перекисью водорода в щелочной среде, была изучена впервые Альбрехтом в 1928 г.<sup>49</sup>. Свечение было длительным во времени и настолько интенсивным, что его можно было наблюдать невооруженным глазом. Было обнаружено также, что яркая хемилюминесценция сопровождает процессы окисления гидразидов бензолсульфокислот<sup>50</sup>, пиридинкарбоновых<sup>51</sup>, ароматических и жирных кислот<sup>52, 53</sup>. Был обнаружен ряд закономерностей в зависимости яркости хемилюминесценций от строения окисляемых гидразидов. Однако многие авторы опирались в своих выводах на данные визуальных наблюдений или измерений при помощи приборов малой чувствительности, поэтому их заключения об отсутствии хемилюминесценции при окислении того или иного соединения не следует считать окончательными.

Данные экспериментов показали, что ряд гидразидов фталевых кислот, и особенно аминофталевых кислот, обладают наиболее длительным и интенсивным свечением. По Свешникову<sup>54</sup>, при концентрации люминола от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> яркость свечения при толщине слоя 1 см равна  $3 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-6}$  стб. Для изучения таких реакций могут быть использованы обычные фотометры. Поэтому реакция окисления люминола в щелочной среде без катализаторов и в присутствии катализаторов стала как бы модельной реакцией для изучения хемилюминесценции в жидкой фазе. Окислителями служат перекись водорода, персульфаты<sup>1</sup>, перманганат<sup>55</sup>,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ <sup>56</sup> и другие соединения<sup>57</sup>. Катализаторы различных типов значительно усиливают хемилюминесценцию<sup>57</sup>. Многие исследователи пытались выяснить механизм этих реакций, изучая влияние природы и положения заместителей в бензольном и гидразидном циклах на интенсивность и спектральную область свечения<sup>58</sup>—<sup>69</sup>. Был предложен ряд схем реакций окисления фталевых кислот перекисью водорода в щелочной среде, приводящих к испусканию излучения.

Так, Альбрехт<sup>49</sup>, Тамамуши<sup>70</sup> и Вебер<sup>71</sup> полагали, что окисление люминола протекает через образование димида и возбужденной дилактамной формы гидразида. Подобная же гипотеза предложена Кэином<sup>72</sup> для окисления римифона (гидразида изоникотиновой кислоты). Однако существование димида не было подтверждено экспериментально.

Паркер и Харрис<sup>73</sup>, а затем Дрю и Гарвуд<sup>63, 64, 74</sup> высказали предположение, что молекула люминола присоединяет молекулу  $\text{H}_2\text{O}_2$ , образуя перекись. Сбрасывая кислородный мостик, молекула перекиси превращается в молекулу люминола в возбужденном состоянии, которая и ответственна за хемилюминесценцию:



В работах<sup>59, 63</sup> приведен ряд доказательств этой гипотезы. Хейиро<sup>75</sup> предложил подобный же механизм для свечения люминола в присутствии солей меди.

Бабко и Луковская<sup>76</sup> методом изомолярных серий показали, что медь образует с люминолом комплекс состава 1:1, а молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в свою очередь, присоединяется к этому комплексу, образуя новый комплекс, ответственный за излучение.

Многими авторами 63, 68, 73, 77–80 показано, что при изменении концентрации  $H_2O_2$  начальная интенсивность проходит через максимум. Однако соотношение концентраций люминола и перекиси водорода, соответствующее этому максимуму, различно у разных авторов: от одной до 50 молекул  $H_2O_2$  на одну молекулу люминола.

Особенно подробными были кинетические работы Свешникова 54, 77–79, который при помощи фотометра Фабри-Гельгофа изучал изменение во времени интенсивности свечения при окислении люминола в щелочной среде при 52° и влияние концентрации  $H_2O_2$  и щелочи на интенсивность. Кривые изменения интенсивности свечения  $I$  во времени показывают, что в пределах ошибки опыта интенсивность свечения  $I$  пропорциональна концентрации люминола, а кинетика изменения интенсивности не меняется при уменьшении концентрации люминола в 100 раз. При уменьшении концентрации гидразида скорость изменения  $I$  увеличивается. По Свешникову, хемилюминесценция соответствует какой-то вторичной реакции первого порядка относительно концентрации люминола. Экспериментальные данные Свешникова подтверждают гипотезу Дрю и Гарвуда и не согласуются со схемой Альбрехта-Тамамуши, требующей квадратичной зависимости  $I$  от концентрации люминола.

Бернаноз 81 показал, что при окислении люминола типохлоритом натрия и  $H_2O_2$  свечение убывает во времени по экспоненциальному закону. Тот же закон изменения свечения во времени обнаружил ряд авторов, исследовавших кинетику хемилюминесценции люминола в присутствии катализаторов 71, 82–87. Можно предположить, что во всех случаях за хемилюминесценцию ответствен один и тот же элементарный акт, возможно, мономолекулярный распад перекиси люминола.

Яркость хемилюминесценции люминола существенно зависит от pH среды, достигая максимума при pH 10–11. Предложено несколько объяснений этого явления. Ряд авторов 66, 81 считают, что pH влияет на равновесие двух форм люминола — люминесцирующей и нелюминесцирующей. Бабко и Луковская 88 полагают, что влияние pH связано с диссоциацией люминола. Эрдеи 89, изучавший процесс разложения перекиси водорода в щелочной среде, показал, что в качестве активного промежуточного соединения образуется ион  $HOO^-$ , причем скорость распада  $H_2O_2$  максимальна при pH 12. Эрдеи предположил, что ион  $HOO^-$  присоединяется к молекуле светящегося вещества, образуя перекись, разложение которой вызывает хемилюминесценцию (механизм Дрю и Гарвуда). С этой точки зрения наличие экстремума на кривой зависимости скорости распада  $H_2O_2$  от pH может быть одной из причин появления максимума на кривой интенсивности хемилюминесценции.

Таким образом, хотя механизм хемилюминесценции люминола не установлен окончательно, наиболее вероятной представляется схема (14) Дрю и Гарвуда.

Наряду с приведенными выше механизмами «ионного» типа ряд авторов предлагает «радикальные» механизмы реакций окисления люминола перекисью водорода 87, 90. Обоснованием этих гипотез являются теории цепного распада  $H_2O_2$  в кислой среде, а также обнаруженное в работах 54, 64, 83, 87, 90 тушащее действие ингибиторов радикальных реакций — гидрохинона, метола, цистеина и других — на хемилюминесценцию люминола, которая возобновлялась по мере расходования ингибитора. Эти схемы не согласуются с кинетическими данными Свешникова, так как они предполагают зависимость интенсивности хемилюминесценции от более высоких степеней концентрации светящегося вещества, а также с выводами Эрдеи об образовании в щелочной среде иона

$\text{HOO}^-$ . Таким образом, необходимо дальнейшее кинетическое и спектроскопическое изучение хемилюминесцентной реакции люминола для установления механизма свечения, сопровождающего этот процесс.

Несмотря на то, что механизм хемилюминесцентных реакций окисления еще не установлен, зависимость яркого свечения люминола от  $\text{pH}$  широко используется в аналитической химии. Люминол применяется для обнаружения  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>91</sup>,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ <sup>92</sup>, отравляющих газов<sup>93</sup>, для количественного определения  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>94</sup>, меди<sup>76, 88, 94</sup> и ряда органических соединений<sup>94</sup>, а также в качестве кислотно-основного индикатора<sup>95</sup>.

## 2. Окисление люцигенина

Яркое зеленое свечение, сопровождающее реакцию окисления перекисью водорода щелочных водных растворов  $\text{N}$ ,  $\text{N}'$ -диметилбиакридия было впервые детально исследовано Глеем и Петчем<sup>96, 97</sup> в 1935 г. Соединение было названо авторами «люцигенином» (рождающим свет).

Как и в случае гидразида 3-аминофталевой кислоты существует несколько гипотез, объясняющих механизм свечения люцигенина. Хемилюминесценция щелочных растворов люцигенина вызывается только перекисью водорода или кислородом. Спектр хемилюминесценции совпадает со спектром флуоресценции люцигенина.

Тамамуши и Акияма<sup>98, 99</sup> считают, что в щелочной среде при окислении люцигенина кислородом образуется бирадикал — 10,10'-диметил-9,9'-биакридин, который при присоединении  $\text{O}_2$  образует перекись люцигенина. Перекись, под действием  $\text{H}_2\text{O}_2$ , образовавшейся ранее, превращается в дикарбинольное основание, которое находится в возбужденном состоянии и ответственно за излучение.

Глей и Петч<sup>96</sup> предлагают схему реакций, согласно которой непосредственно ответственной за излучение является окись люцигенина — 10,10'-диметил-9,9'-биакриденоксид, а интенсивность хемилюминесценции пропорциональна первой степени концентрации люцигенина.

Тоттер и сотрудники<sup>100</sup> полагают, что окисление люцигенина идет не через образование окиси или перекиси, а через образование 10,10'-диметил-9,9'-биакридена, а затем — монокарбинольного основания, которое и ответственно за излучение.

Эрдей<sup>101</sup> считает, что в щелочной среде с молекулой люцигенина реагирует ион  $\text{HOO}^-$ , образовавшийся при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при этом получается перекись люцигенина (аналогично схеме Глея и Петча).

Григоровский и Симеонов<sup>102</sup>, синтезировавшие ряд производных люцигенина, показали, что окись люцигенина и 10,10'-диметил-9,9'-биакриден действительно способны излучать яркую желто-зеленую хемилюминесценцию в щелочной среде под действием перекиси водорода, тогда как монокарбинольное основание не испускает света в этих условиях.

Большой интерес представляют спектроскопические исследования Карякина<sup>103</sup>, который изучал спектры хемилюминесценции, фосфорес-

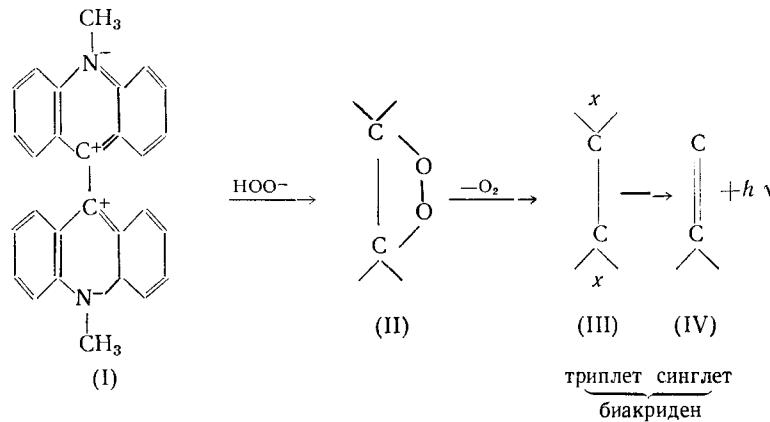
ТАБЛИЦА 1

Положение максимумов хеми- и фотолюминесценции люцигенинбромида (I),  $\text{N}$ ,  $\text{N}'$ -диметилбиакриденоксида (II) и  $\text{N},\text{N}'$ -диметилбиакридена (III)

Вещество	Положение максимума		
	хемилюминесценция	флуоресценция	фосфоресценция
I	480,515	480,515	480,515
II	550	505	548
III	525	515	523

ценции и флуоресценции люцигенинбромида, N, N'-диметилбикарбиденоксида (II) и N, N'-диметилбиакридена (III) (см. табл. 1).

Так как спектры хемилюминесценции водных растворов люцигенина и люцигениноксида не совпадают между собой, Калякин считает, что окись не является промежуточным продуктом окисления люцигенина, и что свечение окиси — процесс самостоятельный. Спектры хемилюминесценции сходны со спектрами фосфоресценции. Это означает, что за хемилюминесценцию ответствен возбужденный триплетный уровень. Калякин<sup>103</sup> и Эрдеи<sup>104</sup> предлагают механизм свечения люцигенина, состоящий из следующих стадий: 1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  или, скорее всего, ион  $\text{HOO}^-$ , реагируя с исходным веществом, образует трансаннулярную перекись; 2) перекись разлагается термически с выделением  $\text{O}_2$  и образованием соответствующего бирадикального (триплетного) состояния; 3) бирадикал переходит в основное состояние, испуская квант света:



При добавлении катализаторов перекись люцигенина (II) разлагается с образованием возбужденного метилакрилата, искускающего синее свечение. Изучая кинетику хемилюминесценции люцигенина и зависимость интенсивности хемилюминесценции от концентрации люцигенина,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и щелочи<sup>54, 79</sup>, Свешников показал, что если в случае люминола кривая изменения интенсивности хемилюминесценции во времени отражает сложный процесс, то для люцигенина кривые точно удовлетворяют экспоненциальной зависимости. Кинетические кривые показывают, что с уменьшением концентрации вещества скорость изменения хемилюминесценции возрастает, так же как и в случае люминола. Это подтверждает предположение, что и люцигенин, и люминол являются ингибиторами разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кроме того, Свешников показал, что и в случае люцигенина зависимость начальной интенсивности хемилюминесценции от концентрации вещества при больших избытках  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaOH}$  не является квадратичной. Более того, усиление хемилюминесценции при увеличении концентрации люцигенина даже меньше, чем это следовало бы ожидать при линейной зависимости<sup>54</sup>. Данные Свешникова, а также данные Кроха<sup>105</sup> о том, что реакция окисления люцигенина имеет первый порядок, делают наиболее вероятной схему Глей и Петча и Калякина — Эрдеи. Гипотеза Тамамуши и Акияма, согласно которой должна наблюдаться квадратичная зависимость скорости реакции от концентрации люцигенина, очевидно, не соответствует действительности.

Люцигенин, как и люминол, используется в аналитической химии для открытия меди (II), свинца, ртути (II)<sup>104, 106, 107</sup>, в качестве хемилюминесцентного индикатора<sup>108, 109</sup> и т. п.

## VI. СИСТЕМЫ СО СЛАБОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

Выше рассматривались реакции, сопровождающиеся яркой хемилюминесценцией. Высокая интенсивность свечения в этих реакциях связана либо с большой скоростью протекания экзотермических процессов, либо с высоким выходом, т. е. эффективным преобразованием химической энергии в световую. Эти условия не выполняются в реакциях, идущих при умеренных температурах (невысокие скорости) и с образованием продуктов, не способных эффективно люминесцировать (низкие выходы). Поэтому такие реакции будут 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 нет принципиального, качественного различия между системами с яркой и слабой хемилюминесценцией, и свечение может наблюдаться во многих медленных «обычных» реакциях, если только имеется достаточно чувствительный детектор.

Первые работы по исследованию слабой хемилюминесценции были сделаны еще до войны Одюбером с сотрудниками<sup>110, 111</sup>. При помощи счетчиков Гейтера — Мюллера они обнаружили исключительно слабое УФ излучение во многих реакциях, таких как нейтрализация сильных кислот сильными щелочами, гидратация и дегидратация хининсульфата; ряд окислительно-восстановительных реакций: автоокисление бисульфита, окисление органических веществ перманганатом, хромовой кислотой, бромом и иодом, анодное окисление алюминия, магния, кремния и др. Число фотонов, испускаемых за 1 сек. с 1 см<sup>2</sup> поверхности, не превышало 10<sup>4</sup> (в отдельных случаях — 10<sup>5</sup>). Соответственно, выход, т. е. отношение числа излученных фотонов к числу прореагировавших молекул, был порядка 10<sup>-14</sup>—10<sup>-15</sup>, т. е. крайне низок. Только в реакции распада азидов излучение было достаточно интенсивным для того, чтобы измерить его температурный коэффициент и спектр.

Поразительной в опытах Одюбера была огромная величина испускаемых квантов — области 200—240 мкм соответствуют порции энергии 140—120 ккал. В то же время сумма теплового эффекта и энергии активации изучавшихся реакций не превосходила 50—80 ккал. Одюбер предполагал возможность парных столкновений богатых энергией молекул продуктов, но эта гипотеза осталась недоказанной.

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 неблагоприятного и трудного по технике метода неудивительно, что число полученных пока результатов невелико. Но успехи в технике фотоэлектрических счетчиков дадут, надо надеяться, возможность широко использовать метод, который уже привел к столь интересным выводам»<sup>111</sup>. Действительно, применение высокочувствительных приемников света — фотоумножителей, фотосопротивлений и др. позволило обнаружить слабое свечение во многих химических реакциях и исследовать его закономерности<sup>112, 113</sup>. Свечение в видимой области спектра было изучено в следующих реакциях: термический распад перекисей, гидроперекисей, азосоединений в растворах<sup>112—115</sup>; термический распад и окисление в газовой фазе перекисей, гидропе-

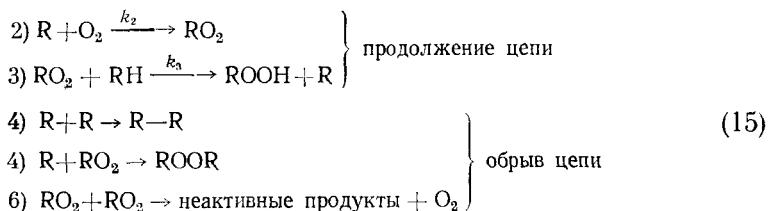
рекисей, алкилиодидов, алкилнитритов, азотной кислоты, нитрометана<sup>113, 114</sup>, ацетальдегида<sup>116</sup>, пропионового и масляного альдегидов<sup>117</sup>, этилгипонитрита<sup>118</sup>, *n*-гексана диэтилового эфира<sup>117</sup>; электролиз этанола, уксусной кислоты, уксуснокислого калия<sup>113, 114</sup>, натриевых солей, уксусной, пропионовой, лимонной, винной кислот, реактивов Гриньяра, аминокислот и ряда других органических веществ<sup>119</sup>; окисление кислородом углеводородов и других органических соединений в растворах<sup>114, 120–123</sup>; конденсация хлорангидридов кислот с аминами и кетонами, поликонденсация (реакция получения найлона)<sup>124, 125</sup>; окислительная деструкция полипропилена и других полимеров<sup>126</sup>; окисление мочевины гипогалогенидами<sup>127</sup>; окисление сульфита натрия в водных растворах, катализированное солями металлов<sup>128</sup>; окисление хлористого оксиалиа перекисью водорода<sup>129</sup>.

Таким образом, хемилюминесценция была обнаружена в большом числе реакций самых различных классов и типов. В свете этих результатов хемилюминесценцию, по-видимому, следует рассматривать как общее явление, сопровождающее протекание любой реакции, в которой есть экзотермические стадии.

### 1. Хемилюминесценция в реакциях инициированного окисления

Количественно хемилюминесценция в реакциях окисления молекулярным кислородом до последнего времени не исследовалась. Для того, чтобы найти реакцию, в которой образуются возбужденные частицы, и сопоставить закономерности хемилюминесценций с кинетическими, в серии работ<sup>113, 114, 130, 131</sup> в качестве модельной выбрана реакция инициированного окисления, кинетика которой хорошо известна<sup>132–134</sup>. Схема реакции инициированного окисления:

1) инициирование цепей (появление радикалов R) со скоростью  $w_i$



где RH — окисляемое вещество, ROOH — гидроперекись, R и RO<sub>2</sub> — соответственно углеводородный и перекисный радикалы.

Рассмотрение энергетики реакций (1)–(6) схемы (15) показывает, что только реакции (4)–(6) достаточно экзотермичны для возбуждения свечения в видимой части спектра (области 350–620 мкм соответствует 80–45 ккал или 3,3–2,0 eV). При достаточно больших концентрациях кислорода радикалы R по реакции (2) превращаются в перекисные, и рекомбинируют только радикалы RO<sub>2</sub>. В этих условиях интенсивность свечения *I* пропорциональна скорости рекомбинации  $w_{\text{рек}}$ , т. е.

$$I = \eta_{\text{хл}} w_{\text{рек}} = \eta_{\text{хл}} k_6 (RO_2)^2 \quad (16')$$

где  $\eta_{\text{хл}}$  — число испускаемых фотонов на один акт рекомбинации.

В стационарных условиях скорость гибели радикалов равна скорости их появления  $\omega_i$ , а последняя пропорциональна скорости распада инициатора

$$\omega_i = 2f_{\text{кл}}k_0c \quad (17)$$

где  $c$  — концентрация инициатора;  $k_0$  — константа скорости его распада;  $f_{\text{кл}}$  — вероятность выхода первичных радикалов из «клетки», а множитель 2 учитывает то, что при распаде одной молекулы образуются два радикала.

Из уравнений (16') и (17) следует, что

$$I = 2\eta_{\text{хл}}f_{\text{кл}}k_0c$$

Если распад протекает медленно, интенсивность не будет меняться во времени и при данной температуре будет определяться выражением

$$I = 2\eta_{\text{хл}}f_{\text{кл}}ca_0e^{-E/RT} = \text{const} \cdot e^{-E/RT} \quad (18)$$

где  $a_0$  — предэкспоненциальный множитель, а  $E$  — энергия активации распада.

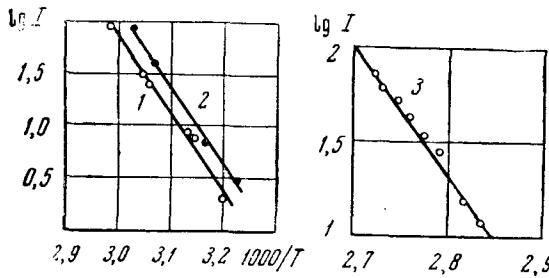


Рис. 1 Температурная зависимость интенсивности хемилюминесценции при окислении ряда углеводородов, инициированном: 1 — гидроперекисью 2,7-диметилоктана, 2 — гидроперекисью тетралина, 3 — азобисизобутиронитрилом

Из выражения (18) следует аррениусовская зависимость интенсивности от температуры. Действительно, эта зависимость хорошо выполняется (рис. 1), причем энергия активации  $E_{\text{хл}}$ , определенная экспериментально по хемилюминесценции, оказывается совпадающей с энергией активации  $E$  распада соответствующего вещества, измеренной химическими методами<sup>112-114, 135</sup>.

Если при температуре опыта распад идет со значительной скоростью, то концентрация вещества убывает по экспоненциальному закону  $c = c_0e^{-kt}$ . По тому же закону должна падать интенсивность свечения:

$$I = I_0e^{-kt} \text{ или } \lg I = \lg I_0 - 0,43kt$$

Такая зависимость наблюдалась, например, при распаде промежуточного продукта озонирования 2,7-диметилоктана<sup>136</sup> и гидроперекиси этилбензола<sup>121</sup>, а также перекисей, образующихся в результате облучения растворов дезоксирибонуклеиновой кислоты рентгеновскими лу-

чами<sup>137</sup>. Константы скорости распада, определенные по хемилюминесценции, совпали с константами, полученными химическими методами.

В сложных реакциях возможна иная кинетика хемилюминесценции в связи с тем, что скорость возбуждающего процесса может сложным образом изменяться в ходе химического превращения. Например, в реакции распада гидроперекиси 1,1-дифенилэтана в ледяной уксусной кислоте интенсивность свечения возрастает по S-образному закону и, прой-

дя через максимум, падает<sup>115</sup> (рис. 2).

Исследование, в котором проводились опыты с добавками реагента и продуктов в идущую реакцию, разбавление реакционной смеси в ходе реакции, изучалось влияние температуры и начальной концентрации гидроперекиси, показало, что наблюдаемая кинетика хемилюминесценции связана с образованием промежуточных продуктов. Распад одного из этих продуктов приводит к образованию радикалов, рекомбинация которых возбуждает хемилюминесценцию<sup>115</sup>. Примеры применения хемилюминесцентных методов для обнаружения промежуточных продуктов сложных реакций даны также в работах<sup>117, 138</sup>, которые рассматриваются в других разделах настоящей статьи.

В литературе много раз отмечалось (см., например <sup>139</sup>), что кислород усиливает хемилюминесценцию, несмотря на то, что он является эффективным тушителем люминесценции. Это кажущееся противоречие устранила работа <sup>130</sup>, в которой показано, что кислород оказывает как стимулирующее, так и тушающее действие.

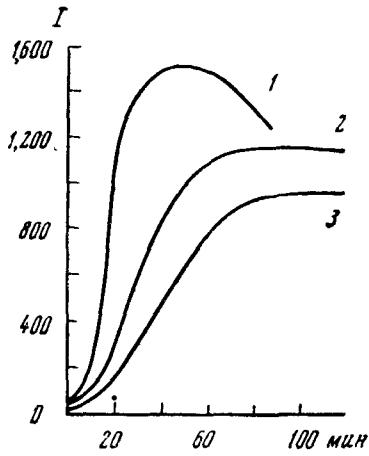
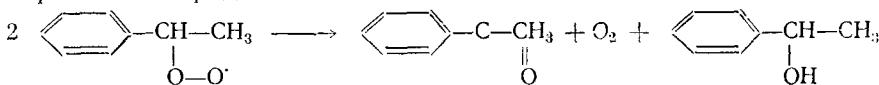


Рис. 2. Кинетические кривые хемилюминесценции в реакции распада гидроперекиси 1,1-ди-фенилэтана, проводимой в уксусной кислоте: 1— $t = 98,5^\circ$ ,  $[\text{ROOH}] = 0,048 \text{ моль/л}$ ; 2— $t = 87^\circ$ ,  $[\text{ROOH}] = 0,050 \text{ моль/л}$ ; 3— $t = 75,4^\circ$ ,  $[\text{ROOH}] = 0,078 \text{ моль/л}$

Стимулирующее действие наблюдается в области малых концентраций кислорода и имеет химическую природу.

Из схемы (15) следует, что по мере увеличения концентрации кислорода повышается концентрация радикалов  $RO_2$ , и возрастает вклад процесса (6). Соответственно изменяется и интенсивность, поскольку выход свечения зависит от строения реагирующих радикалов и образующихся продуктов. Продуктами рекомбинации радикалов  $RO_2$  являются кислородсодержащие соединения, которые люминесцируют в видимой или ближней УФ области. При рекомбинации радикалов R образуются молекулы, не люминесцирующие в видимой области. Поэтому в первом случае процесс перехода химической энергии в энергию возбуждения и последующее испускание света должны происходить гораздо более эффективно, чем во втором. Это приводит к усилению свечения при увеличении концентрации кислорода. Стимулирующее действие кислорода прекращается, когда все радикалы превращаются в перекисные <sup>120, 130, 138, 140, 141, 159</sup>.

При диспропорционировании, например, перекисных радикалов этиленбензола образуются метилфенилкарбинол, ацетофенон и молекулярный кислород<sup>142</sup>:



С целью идентификации возбужденного состояния были измерены: квантовый выход излучения, длительность возбужденного состояния, спектры свечения<sup>140, 143, 144, 145</sup>. Рассмотрение полученных данных показало, что возбужденной частицей, ответственной за свечение в реакции окисления этилбензола, является ацетофенон в триплетном состоянии (в реакции синтезируется одна молекула триплетного ацетофенона на  $10^5$ — $10^6$  актов рекомбинации). Таким образом, хемилюминесценция представляет собой излучательный переход ацетофенона в основное (синглетное) состояние; выход этого процесса — 1 фотон на  $10^3$ — $10^4$  возбужденных молекул<sup>140, 145</sup>.

Представления о химическом механизме усиления свечения кислородом и о возбуждении хемилюминесценции в реакции рекомбинации перекисных радикалов, сформулированные в работе<sup>130</sup>, в дальнейшем многократно проверялись и были количественно подтверждены различными методами.

## 2. Измерение скорости окисления

Резкое различие в выходах свечения при рекомбинации радикалов  $R\cdot$  и  $RO\cdot$  использовано для измерения скорости инициированного окисления<sup>140, 146</sup>. В опытах раствор насыщали воздухом или кислородом, и реакционный сосуд закрывали. В этот момент в системе начиналось постепенное уменьшение концентрации растворенного кислорода. Через некоторое время ( $t_{\text{сп}}$ ) наблюдался спад интенсивности свечения, выз

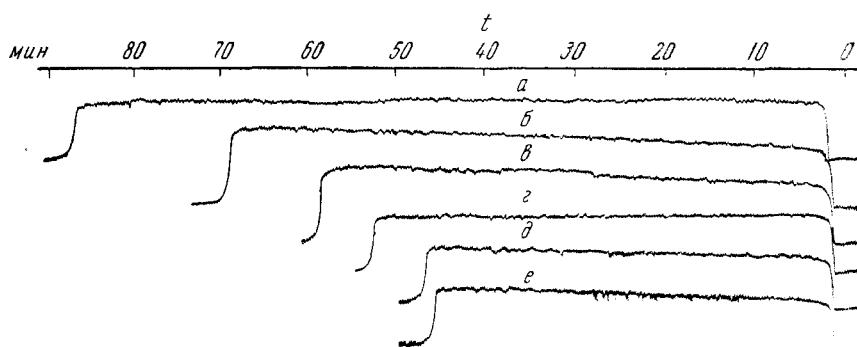


Рис. 3. «Кислородные спады» хемилюминесценции при окислении этилбензола в растворителе хлорбензоле, инициированном АИБН ( $\omega_i = 1,9 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек). Концентрация этилбензола  $[RH]$ :  $a = 0,078$ ;  $b = 0,234$ ;  $c = 0,391$ ;  $d = 0,548$ ;  $e = 0,781$  моль/л<sup>140, 146</sup>

ваний полным израсходованием  $O_2$  и заменой  $RO\cdot$  на  $R\cdot$  («кислородный спад»). Для многих углеводородов скорость окисления не зависит от концентрации  $O_2$  вплоть до очень низких ее значений ( $10^{-6}$ — $10^{-5}$  моль/л), что, кстати, и определяет резкий характер спада свечения. Поэтому можно считать, что

$$w_{O_2} = \frac{d [O_2]}{dt} = \frac{[O_2]_0}{t_{\text{сп}}} \quad (19)$$

и определять по  $t_{\text{сп}}$  и  $[O_2]_0$  скорость окисления. Надежность такого метода измерения скорости окисления проверена и подтверждена на реакциях окисления нескольких органических веществ (этилбензол, кумол, толуол,

декалин, циклогексан, метилолеат, *n*-декан, *n*-гептан, метилэтилкетон), инициированных термическим распадом азобисизобутиронитрила (АИБН) и дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦГПК)<sup>140</sup>. По схеме (15), скорость окисления  $\omega_{O_2}$  равна

$$\omega_{O_2} = \frac{k_3}{V k_6} [RH] \sqrt{\omega_i} + \frac{1}{2} \omega_i. \quad (20)$$

Чем выше концентрация углеводорода, тем выше скорость окисления и тем короче время  $t_{\text{сп}}$ . Это отчетливо видно из рис. 3. Формулы (19) и (20) можно использовать для определения концентрации растворенного кислорода  $[O_2]$  и соотношения элементарных констант  $k_3/V k_6$ , если известна скорость инициирования  $\omega_i$ .

По изменению скорости, связанному с распадом инициатора, и известному значению  $\omega_i$  можно определить константу скорости распада инициатора  $k_0$  и его эффективность  $f_{\text{кл}}$ <sup>147</sup> с той же точностью, с какой эти величины определяются при использовании других методов измерения скорости окисления.

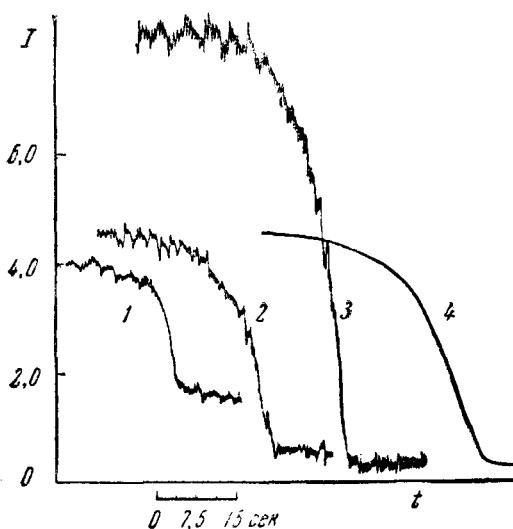
Измерение скорости окисления в области малых концентраций углеводорода позволяет оценить относительную эффективную реакционную способность активных радикалов инициатора по отношению к отрыву атома Н от углеводорода<sup>147</sup>. Кроме того, удается получить ряд качественных данных о реакции. Например, в чистом

Рис. 4. Кинетические кривые ослабления хемилюминесценции, вызванного заменой перекисных радикалов на углеводородные<sup>145</sup>. Окисление толуола (1), этилбензола (2), декалина (3), инициированное термическим разложением азобисизобутиронитрила ( $6,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) при  $63^\circ$  в бензоле, 4 — теоретическая кривая

инертном растворителе  $\omega_i = \omega_{O_2} = \frac{[O_2]_0}{t_{\text{сп}}}$ <sup>146, 147</sup>, откуда следует, что при рекомбинации активных радикалов инициатора АИБН не выделяется молекулярный кислород, в то время как при рекомбинации углеводородных перекисных радикалов кислород всегда выделяется.

Кинетика потребления кислорода и изменения интенсивности свечения была рассчитана на электронно-счетной машине М-20<sup>140, 148</sup>. Как видно из рис. 4, теоретическая кривая существенно асимметрична, т. е. имеет ту же форму, что и экспериментальные. Сравнение теоретических и экспериментальных кривых позволило оценить соотношение  $k_2/V k$  для большинства исследованных углеводородов порядка  $10^3$  (л/моль · сек)<sup>1/2</sup>.

Выход и интенсивность хемилюминесценции различны при рекомбинации перекисных радикалов различных углеводородов<sup>114, 145, 149, 150</sup>. Влияние состава радикалов на интенсивность свечения показа-



но на рис. 5, на котором изображены изменения интенсивности свечения при распаде азоэтилбензола  $C_6H_5(CH_3)CH-N=N-CH-(CH_3)C_6H_5$  в хлорбензоле в зависимости от добавок различных углеводородов<sup>150</sup>. При распаде азоэтилбензола в присутствии молекулярного кислорода образуются перекисные радикалы этилбензола, и свечение возникает в результате их рекомбинации. Добавка 2% этилбензола не приводит к изменению интенсивности свечения, так как концентрация и состав

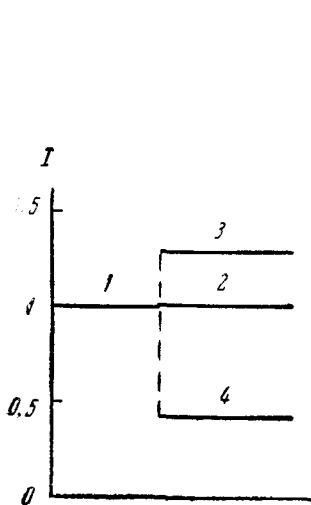


Рис. 5. Изменение интенсивности хемилюминесценции, сопровождающей распад бис-*α*-азоэтилбензола в хлорбензоле при добавках 2 об. % различных углеводородов: 1 — чистый хлорбензол, 2 — добавка этилбензола, 3 — добавка дифенилметана, 4 — добавка циклогексана

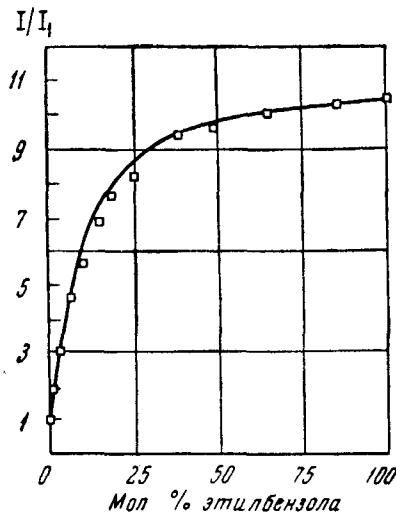


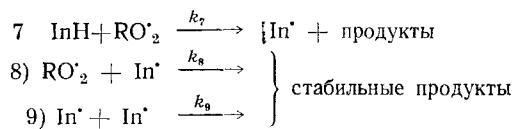
Рис. 6. Зависимость интенсивности хемилюминесценции от состава смеси в реакции совместного окисления кумола и этилбензола, инициированной распадом азобисизобутиронитрила.  $t=60^\circ$ ;  $w_i+1,0 \cdot 10^{-7}$  моль/л · сек: точки — экспериментальные значения; кривая рассчитана

радикалов не изменяются. Добавки других веществ, способных к реакции с перекисными радикалами этилбензола, меняют интенсивность вследствие появления нового сорта радикалов и новых реакций рекомбинации, а также в результате уменьшения скорости рекомбинации перекисных радикалов этилбензола.

По тем же причинам при совместном окислении двух веществ интенсивность свечения зависит от состава смеси, выходов свечения, а также от кинетических параметров: соотношений констант скорости элементарных актов. На рис. 6 представлена зависимость интенсивности свечения от состава окисляющейся смеси кумола с этилбензолом. Сплошной линией показана зависимость, рассчитанная по значениям констант скорости<sup>151</sup> и измеренным величинам квантовых выходов хемилюминесценции. Хорошее совпадение расчетной и экспериментальной кривых показывает, что измерения хемилюминесценции можно использовать для определения кинетических параметров этой сложной реакции<sup>150</sup>.

### 3. Хемилюминесценция в реакциях ингибиранного окисления и активность ингибиторов

В различных реакциях окисления перекисью водорода и молекулярным кислородом наблюдалось уменьшение интенсивности хемилюминесценции при добавлении ингибиторов свободно-радикальных реакций<sup>113, 119, 126, 152-155</sup>. В ряде работ зависимость интенсивности свечения от концентрации ингибиторов использовалась для определения их содержания<sup>122, 156</sup>. Вопрос о связи между активностью ингибитора InH и его способностью уменьшать интенсивность свечения до последнего времени количественно не рассматривался. Решение этой задачи стало возможным в результате работ, в которых был установлен механизм возбуждения хемилюминесценции в реакциях окисления молекулярным кислородом<sup>113, 114, 130</sup>. Для описания процесса ингибиранного окисления схему (15) нужно дополнить реакциями<sup>157-158</sup>:



Образующийся радикал ингибитора  $\text{In}^{\cdot}$ , как правило, неактивен и не способен к участию в реакции продолжения цепи. Добавки ингибитора снижают концентрацию перекисных радикалов и таким способом тормозят процесс окисления. Поскольку свечение связано с рекомбинацией радикалов  $\text{RO}_2^{\cdot}$ , уменьшение их концентрации при введении добавок ингибиторов приводит к ослаблению хемилюминесценции. Новые хемилюминесцентные реакции после введения ингибиторов не возникают, так как образующиеся радикалы In малоактивны и экзотермичность реакций (8) и (9) недостаточна для возбуждения свечения в видимой части спектра. Эта кинетическая схема, в которой способность ингибиторов ослаблять свечение связывается с их активностью по отношению к радикалам  $\text{RO}_2^{\cdot}$ , предложена одним из авторов настоящей работы<sup>159</sup>.

Как видно из схемы (15), скорость цепного окисления

$$w = k_3(\text{RO}_2^{\cdot})(\text{RH}) \quad (21)$$

Поэтому  $\frac{w}{w_0} = \frac{[\text{RO}_2^{\cdot}]}{[\text{RO}_2^{\cdot}]_0}$ , где индекс «0» означает отсутствие ингибитора.

С другой стороны,

$$\frac{I}{I_0} = \frac{[\text{RO}_2^{\cdot}]^2}{[\text{RO}_2^{\cdot}]_0^2}, \text{ или } \sqrt{\frac{I}{I_0}} = \frac{[\text{RO}_2^{\cdot}]^2}{[\text{RO}_2^{\cdot}]_0^2} \quad (22)$$

Из сопоставления (21) и (22) следует, что

$$\frac{w}{w_0} = \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad (23)$$

Соотношение (23) было проверено и подтверждено экспериментально<sup>123, 160</sup>. Его выполнимость показывает, что причиной ослабления хемилюминесценции является уменьшение концентрации перекисных ради-

калов\* и что интенсивность хемилюминесценции количественно характеризует их относительную концентрацию. Отсюда сразу же следует возможность характеризовать относительную активность ингибиторов их концентрацией, при которой интенсивность свечения убывает, например в два раза<sup>161</sup> (что соответствует уменьшению концентрации перекисных радикалов на 30%). При этом за меру активности принимается величина, обратная концентрации ингибитора. Таким способом был получен ряд активностей ингибиторов — фенолов и аминов<sup>161</sup>, характеризующий их реакционную способность в отношении перекисных радикалов.

На основании приведенной выше кинетической схемы предложены новые хемилюминесцентные методы определения активности ингибиторов. В работе<sup>162</sup> из этой схемы получена зависимость интенсивности свечения  $I$  от концентрации ингибитора  $[InH]_0$ .

$$\sqrt{\frac{I}{I_0}} = 1 + 1,1 \frac{k_7}{\sqrt{k_6 w_i}} \frac{[InH]_0}{V} \quad (24)$$

При использовании этого выражения величина кинетического параметра  $k_7/\sqrt{k_6 w_i}$  определяется по угловому коэффициенту прямой в координатах

$$\sqrt{\frac{I}{I_0}}; [InH]_0,$$

Кинетическая кривая хемилюминесценции, характеризующая увеличение концентрации перекисных радикалов в результате постепенного расходования ингибитора, имеет S-образную форму (рис. 7) с точкой перегиба, лежащей при  $I/I_0 = 0,55$ <sup>162</sup>.

В работе<sup>148</sup> в общем виде показано, что наклон кинетической кривой хемилюминесценции в точке перегиба

$$\left[ \frac{d(I/I_0)}{dt} \right]_{\max}$$

должен быть пропорционален соотношению  $k_7 \sqrt{w_i} / \sqrt{k_6}$ , если интенсивность свечения изменяется в результате расходования любого вещества по реакции с радикалами, ответственными за свечение. При этом пропорциональность сохраняется независимо от того, какие еще элементарные акты входят в схему реакции. Конкретный расчет приведенной выше схемы позволил получить величину коэффициента пропорциональности<sup>162</sup>

$$\left[ \frac{d(I/I_0)}{dt} \right]_{\max} = 0,22 \frac{k_7}{\sqrt{k_6}} \sqrt{w_i} \quad (25)$$

\* Многие фенолы известны как дезактиваторы возбужденных состояний. Поэтому a priori можно было отнести ослабление свечения на счет физического тушения. Выполнимость соотношения (23) свидетельствует о том, что в условиях опытов физическая дезактивация пренебрежимо мала, если вообще имеется, а определяющей является химическая реакция  $RO_2 \cdot + InH$ .

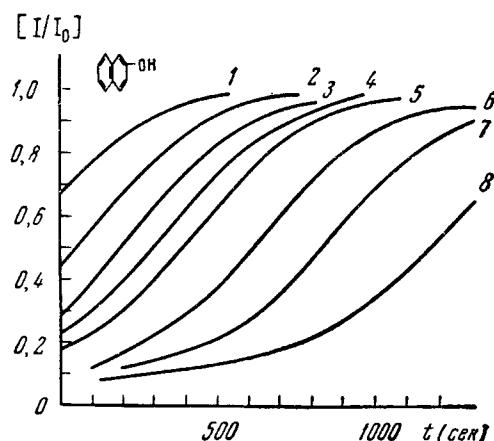


Рис. 7. Кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминесценции в реакции окисления этилбензола, инициированной распадом азобисизобутиронитрила при различных начальных концентрациях  $\beta$ -нафтола,  $t=60^\circ$ ,  $w_i=4,14 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек,  $[InH]_0 \cdot 10^5$ : 1 — 0,69; 2 — 1,38; 3 — 2,07; 4 — 2,76; 5 — 3,45; 6 — 5,17; 7 — 6,9; 8 — 9,5 моль/л

и использовать измерения максимального наклона для определения величины параметра  $\frac{k_7}{\sqrt{k_6}} \sqrt{w_i}$ . При совместном использовании соотношений (24) и (25) можно из измерений хемилюминесценции получить значения параметра  $k_7/\sqrt{k_6}$ , характеризующего относительную активность ингибитора, и скорость инициирования  $(w_i)_{\text{выч.}}$ .

Опыты, проведенные с 15 ингибиторами (фенолы и амины), показали<sup>163</sup>, что соотношение (24) выполняется удовлетворительно. При проверке соотношения (25) обнаружено, что наклон кинетических кривых уменьшается при увеличении начальной концентрации ингибитора  $[\text{InH}]_0$ . Это объяснено уменьшением активности ингибитора по мере роста его концентрации. Тот же вывод о зависимости активности от концентрации был независимо сделан в работе<sup>154</sup>, в которой по скорости окисления измерялась активность ингибиторов в реакции окисления стирола. Зависимость величины  $k_7$  от  $[\text{InH}]_0$  удается исключить, если по данным серии опытов с различными  $[\text{InH}]_0$  экстраполировать величину максимального наклона к  $[\text{InH}]_0 \rightarrow 0$ . Тогда при совместном использовании соотношений (24) и (25) получаются значения  $k_7/\sqrt{k_6}$ , а также значения  $(w_i)_{\text{выч.}}$ , которые практически совпадают со значениями  $w_i$ , задаваемыми в опыте<sup>163</sup>. Это совпадение значений  $w_i$  является критерием правильности новых хемилюминесцентных методов<sup>163</sup>.

Опыты, проводившиеся с одним ингибитором, но в разных окисляемых веществах, обнаружили существенную зависимость отношения  $k_7/\sqrt{k_6}$  от природы окисляемого вещества. Активность  $\text{RO}_2^\cdot$  сравнительно слабо зависит от природы радикала  $\text{R}^\cdot$ <sup>161</sup>. Следовательно, значения  $k_7$  для различных радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$  должны быть близкими. Вместе с тем, величины  $k_6$  могут различаться на несколько порядков. Поэтому, если величины  $k_7/\sqrt{k_6}$  в двух окисляющихся неполярных веществах отличаются больше, чем в 3—4 раза, то это, как правило, следует отнести за счет различия в значениях  $k_6$ . Исходя из этих соображений, в работе<sup>163</sup> был сделан вывод о том, что величина  $k_6$  для 2,7-диметилоктана значительно меньше, чем для этилбензола. Прямые опыты, в которых концентрации перекисных радикалов в идущих реакциях жидкоквазиового окисления измерялись методом ЭПР, подтвердили этот вывод<sup>165</sup>.

Построение по данным серии кинетических кривых (рис. 7) зависимости начальной интенсивности свечения и времени достижения точки перегиба на кинетических кривых хемилюминесценции от начальной концентрации ингибитора можно использовать в качестве градуировочных кривых для определения содержания ингибиторов<sup>122</sup>. Чувствительность метода зависит от величины  $w_i$ , а также от активности ингибитора, и достигает по порядку величины  $10^{-7}$  моль/л. Поскольку хемилюминесценция наблюдается в реакциях окисления веществ различных классов — альдегидов, кетонов, кислот, спиртов, углеводородов и т. п., предлагаемый метод может быть использован для определения содержания ингибиторов практически в любых окисляющихся веществах<sup>122</sup>.

Использование градуировочных кривых позволяет решить вопрос о том, с какими радикалами —  $\text{R}^\cdot$  или  $\text{RO}_2^\cdot$  — реагирует данный ингибитор. С этой целью проводились опыты, в которых ингибитор в течение определенного времени подвергался действию радикалов инициатора  $\text{R}^\cdot$  в отсутствие  $\text{O}_2$ . Затем, уже в присутствии  $\text{O}_2$ , снималась кинетика хемилюминесценции, и по градуировочной кривой определялось и изменение концентрации ингибитора за время реакции с радикалами  $\text{R}^\cdot$ . Опыты показали, что, например, ионол с радикалами  $\text{R}^\cdot$  не реагирует<sup>148</sup>.

#### 4. Хемилюминесценция в реакциях окисления и распада гидроперекисей, катализированных солями металлов переменной валентности

В работах<sup>115, 121, 166</sup> была обнаружена хемилюминесценция в реакциях окисления толуола, кумола, этилбензола, дифенилметана, катализированных ацетатами или стеаратами кобальта, марганца и меди. Количественно связь между кинетикой хемилюминесценции и кинетикой реакции исследовалась в реакции окисления этилбензола в ледяной уксусной кислоте с катализатором ацетатом кобальта<sup>121, 166</sup>. Кинетика этой реакции недавно была количественно изучена обычными методами<sup>167, 168</sup>. Опыты по измерению хемилюминесценции проводились в тех же условиях и с тем же образцом катализатора. Благодаря этому, можно было непосредственно сравнить кинетику хемилюминесценции с кинетикой реакции. Опыты показали, что в ходе процесса интенсивность свечения растет до некоторого постоянного значения, которое не зависит от концентрации катализатора. Увеличение последней сокращает только время достижения стационарного режима. Начальные добавки гидроперекиси приводят к исчезновению стадии нарастания свечения. Начальная интенсивность свечения пропорциональна концентрации добавки. Вскоре после начала опыта интенсивность свечения выходит на тот же уровень, который достигается без начальной добавки. Отсюда следует, что наблюдаемая кинетика хемилюминесценции связана с накоплением гидроперекиси и что установленная интенсивность свечения отвечает стационарному режиму окисления, в котором постоянна скорость распада гидроперекиси. Интенсивность свечения в стационарном режиме пропорциональна скорости окисления. Благодаря этому из измерений интенсивности свечения удается получить основные кинетические характеристики реакции: зависимость скорости окисления от концентраций углеводорода и катализатора, энергию активации реакции.

Наблюдаемые закономерности хемилюминесценции количественно объясняются схемой, описывающей кинетику катализированного окисления этилбензола<sup>167</sup>. Эта схема отличается от схемы окисления, инициированного термическим распадом, только реакцией инициирования. В данном случае образование радикалов  $R\cdot$  или  $RO_2\cdot$  со скоростью  $\omega_i$  происходит в реакции гидроперекиси с катализатором:  $ROOH + n CO (AcO_2 \xrightarrow{k_i} \text{свободные радикалы})$ . При равенстве скоростей образования и расходования гидроперекиси достигается максимальная скорость реакции  $\omega_{\text{уст}}$ , равная скорости инициирования

$$\omega_{\text{уст}} = k_3^2 [RH]^2 / k_6 = \omega_i.$$

Интенсивность свечения определяется уравнением

$$I_{\text{уст}} = \eta_{\text{хл}} k_6 [RO_2\cdot]^2 = \eta_{\text{хл}} \omega_i = \eta_{\text{хл}} k_3^2 [RH]^2 / k_6,$$

т. е., в соответствии с экспериментом,  $I_{\text{уст}} \sim \omega_{\text{уст}}$ <sup>121</sup>. Для того, чтобы количественно описать кинетику хемилюминесценции на начальной, нестационарной стадии процесса окисления, было проведено исследование катализитического распада гидроперекиси этилбензола хемилюминесцентным методом и по анализу расхода гидроперекиси<sup>169</sup>. Опыты проводили при начальных добавках гидроперекиси к раствору углеводорода в уксусной кислоте. На рис. 8 видно, что в ходе реакций распада интенсивность свечения и концентрация гидроперекиси убывают по экспоненциальному закону. Наклоны прямых практически совпадают. Это позволяет использо-

вать измерения кинетики хемилюминесценции для определения  $k_{\text{эфф}}$  — эффективных констант скорости распада гидроперекиси. Поскольку интенсивность свечения пропорциональна концентрации гидроперекиси, то из сравнения начальной интенсивности свечения при определенной начальной добавке гидроперекиси с интенсивностью свечения в стационарном режиме

можно получить значение стационарной концентрации гидроперекиси  $[\text{ROOH}]_{\text{уст}}^*$ . Из кинетической схемы следует, что скорость окисления

$$\omega_{\text{O}_2} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_{\text{уст}}$$

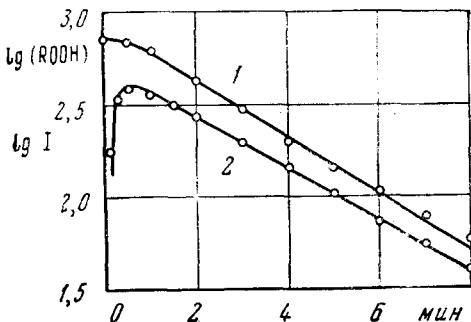
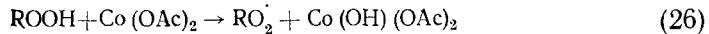


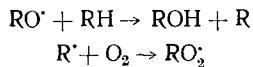
Рис. 8. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых распада гидроперекиси этилбензола (1) и хемилюминесценции (2). Растворитель — уксусная кислота.  $t = 47^\circ$ ,  $[\text{RH}] = 20\%$ ,  $[\text{ROOH}]_0 = 3.7 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $[\text{CoAc}_2] = 3.2 \cdot 10^{-2}$  моль/л

назим катализированного распада гидроперекиси<sup>138</sup>. В опытах на начальной стадии реакции распада наблюдалось увеличение интенсивности свечения (рис. 8), связанное, как было показано, с образованием промежуточного продукта — трехвалентной соли кобальта. Эта соль реагирует с гидроперекисью по реакции (27):



что приводит к увеличению скорости распада и соответствующему усилению свечения. Из кинетических измерений нарастания и последующего спада свечения, связанного с расходом гидроперекиси, удается определить кинетически равновесную концентрацию промежуточного продукта. Расчеты дали значения порядка 1% от концентрации двухвалентной соли. В независимых спектрофотометрических опытах получены близкие значения концентрации трехвалентной формы катализатора<sup>170</sup>.

Хемилюминесцентные методы позволяют показать, что при катализированном распаде гидроперекиси действительно образуются два различных радикала<sup>138</sup>. Когда распад проводится в присутствии кислорода, то радикалы  $\text{RO}^\cdot$  превращаются в перекисные по схеме



При этом половина перекисных радикалов образуется из  $\text{RO}^\cdot$ , так как в установившемся режиме скорости реакций (26) и (27) одинаковы.

\* Данный метод определения концентрации гидроперекиси имеет самостоятельный интерес и может быть использован для определения следов перекисных соединений. Его предельная чувствительность  $5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л значительно превосходит чувствительность химических методов анализа<sup>169</sup>.

Если в установившемся режиме удалить из системы кислород (барботированием чистого инертного газа), то интенсивность свечения резко спадает до определенного уровня, причем она уменьшается больше, чем вдвое. Этот результат можно объяснить, если учесть, что в отсутствие кислорода невозможен переход радикалов  $RO\cdot$  в  $RO_2\cdot$  и что часть радикалов  $RO_2\cdot$  расходуется по реакции с углеводородом и углеводородными радикалами. Зная скорость распада гидроперекиси и интенсивности свечения до и после удаления  $O_2$ , можно определить скорость рекомбинации  $RO_2\cdot$  в отсутствие кислорода. По этим данным с учетом реакций (4) и (5) схемы (15) были вычислены значения параметра

$$k_3/\sqrt{k_6}$$

которые оказались близкими к полученным обычными кинетическими методами<sup>138</sup>.

## 5. Хемилюминесценция в реакциях низкотемпературного газофазного окисления

Хемилюминесценция в процессах газофазного окисления органических веществ еще мало изучена. До недавнего времени в основном были проведены лишь визуальные наблюдения, в которых определена температурная область ее возникновения. Было установлено, что интенсивность свечения растет с температурой и что увеличение концентрации окисляемого вещества приводит к смещению области хемилюминесценции в сторону более низких температур<sup>171, 172</sup>. Так же, как и в жидкотвердых реакциях, применение высокочувствительных фотометрических установок дало возможность обнаружить хемилюминесценцию в различных реакциях. В реакциях, в которых она была известна раньше, удалось сильно сместить границу ее наблюдения в сторону низких температур.

Более подробно исследовалась хемилюминесценция в реакции окисления ацетальдегида<sup>116, 117, 173</sup>, кинетика которой хорошо изучена<sup>174, 175</sup>. Исследования проводили при 100—200° и начальном давлении реагирующей смеси от нескольких десятков до нескольких сотен мм рт. ст. На рис. 9 показаны кинетические кривые свечения и изменения давления, полученные в одном из опытов, а также кинетические кривые расходования реагентов и накопления продуктов реакции. Кривая свечения имеет два максимума: первый острый и второй очень пологий. Первый максимум отвечает минимуму кривой изменения давления. Эта закономерность сохраняется при любом изменении условий проведения опытов (изменения температуры, давления и состава смеси, добавки гомогенного катализатора). Кислород является тушителем хемилюминесценции и свечение усиливается в результате уменьшения его концентрации<sup>116</sup>. В момент достижения первого максимума процесс окисления молекулярным кислородом заканчивается. Это видно как по кривой потребления кислорода, так и по появлению продуктов ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $H_2$ ), которые не могли образовываться в присутствии кислорода. Таким образом, первый максимум свечения отражает изменение природы процесса: переход от окисления молекулярным кислородом к окислению перекисными соединениями<sup>174</sup>. Подобный резкий максимум свечения впервые наблюдался в работе по окислению пентана<sup>176</sup>, автор которой путем косвенных соображений пришел к выводу о том, что этот максимум связан с полным израсходованием кислорода в системе.

Поскольку скорость расходования кислорода оказывается постоян-

ной (рис. 8), время достижения первого максимума свечения удобно использовать для определения скорости реакции и ее зависимости от различных параметров. Очевидно, что

$$w_{O_2} = \frac{[O_2]_0}{t_{\max}}$$

Зная скорость окисления, можно получить основные кинетические характеристики первой стадии реакции: энергию активации, порядки по альдегиду, кислороду и общему давлению<sup>117</sup>. Кинетические харак-

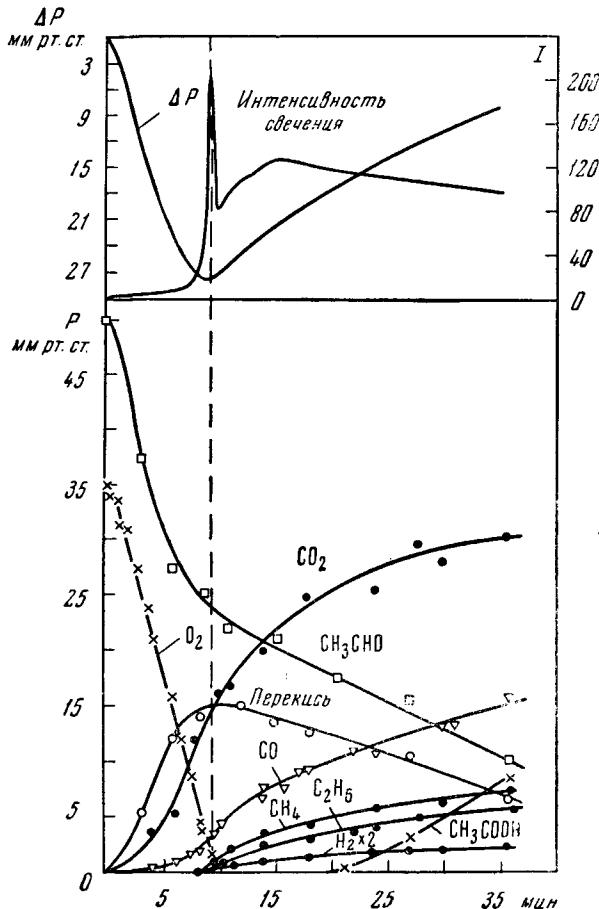
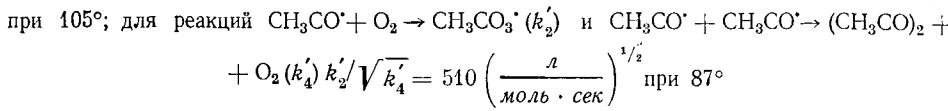
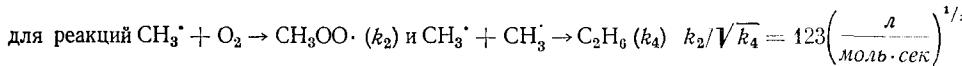


Рис. 9. Кинетические кривые интенсивности хемилюминесценции, давления, расхода реагентов и накопления продуктов в реакции окисления ацетальдегида.  
 $t = 182^\circ$

теристики, определяемые хемилюминесцентным методом и по падению давления, практически совпадают и находятся в согласии с измеренными другими методами<sup>174, 175</sup>.

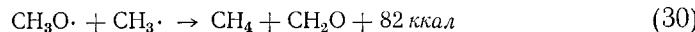
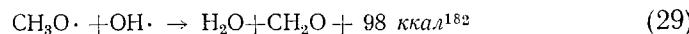
Можно искусственно создать условия постоянства скорости, либо создать условия, в которых реакция шла бы по известному кинетическому закону. Этого можно достичь, например, путем проведения низкотемпературного инициированного окисления. В этом случае  $t_{\max}$  можно использовать в качестве кинетической характеристики различ-

ных реакций, так как кислородный максимум обнаруживается при окислении многих веществ<sup>117</sup>. Измерения зависимости  $t_{\max}$  от  $[O_2]_0$  позволили определить в радикальной реакции окислительного распада дитретичной бутилперекиси и цепной реакции окисления ацетальдегида значения кинетических параметров<sup>117</sup>:



С целью идентификации люминесцирующих частиц были сняты спектры хемилюминесценции<sup>173</sup>, показавшие, что в реакции окисления ацетальдегида люминесцирующими частицами являются возбужденные молекулы формальдегида. Образование формальдегида в продуктах реакции обнаружено также химическим анализом. По зависимости интенсивности хемилюминесценции от концентрации кислорода, которая подчиняется уравнению Штерна — Фольмера, определена нижняя граница времени жизни возбужденного формальдегида  $\tau \geq 1,3 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>177</sup>.

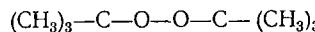
Вопрос о путях образования возбужденного формальдегида обсуждался в литературе<sup>178—182</sup>, главным образом, в связи с исследованиями холодных пламен. К настоящему времени установлено, по-видимому, общее мнение, что возбуждение происходит в реакциях, протекающих с участием алcoxильных радикалов<sup>179—182</sup>, например, в случае метоксильных радикалов



Тепловые эффекты этих реакций достаточны для возбуждения формальдегида (77 ккал)<sup>183</sup>.

Образование возбужденных молекул формальдегида не является отличительной особенностью холоднопламенного окисления, как это обычно считалось, а идет уже при значительно более низких температурах в процессах медленного окисления. Поэтому оказалось возможным изучить механизм образования возбужденных молекул формальдегида на модельных системах с известным составом радикалов<sup>184</sup>. Были использованы следующие источники свободных радикалов:

а) источник радикалов  $\text{CH}_3$  — дитрет.-бутилперекись



б) источники  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ <sup>185</sup> — метилнитрат  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ , метилнитрит  $\text{CH}_3\text{ONO}$ , диметилперекись  $\text{CH}_3\text{OOCH}_3$ ;

в) источник  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$  и  $\text{OH}\cdot$ <sup>185</sup> — гидроперекись метила  $\text{CH}_3\text{OOH}$ .

При распаде метилнитрата, метилнитрита, диметилперекиси, а также смеси диметил- и дитрет.-бутилперекиси свечение отсутствовало, что позволило исключить реакции (28) и (30). При распаде гидроперекиси наблюдалось свечение формальдегида. Свечение резко усиливалось при добавках диметилперекиси, которая сама распадается без свечения. Наблюдаемое усиление свечения легко объяснить увеличением концентрации радикалов  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ . Отсюда следует, что возбужденный формальдегид образуется в реакции (29). Преимуществом этого процесса в сравнении с (23) и (30) является больший тепловой эффект.

Поскольку введение в химическую систему радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$  не представляет трудности (добавки диметилперекиси, гипонитритов и т. п.), свечение формальдегида может явиться удобным индикатором для обнаружения гидроксильных радикалов. Очевидно, и наоборот, гидроксил может быть индикатором на метоксильные (может быть, алкоксильные) радикалы<sup>184</sup>.

\* \* \*

Рассмотренный в статье материал демонстрирует большие возможности и перспективность применения хемилюминесцентных методов для количественного исследования кинетики и механизма различных химических процессов. В последнее время благодаря обнаружению новых хемилюминесцентных реакций резко расширилась область применения хемилюминесцентных методов исследования. Предложены хемилюминесцентные методы контроля химико-технологических процессов<sup>186</sup>. Это в значительной мере стимулирует интерес как к самому явлению, так и к использованию хемилюминесценции для изучения кинетики и механизма химических реакций\*.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, М.—Л., Изд. АН СССР, 1944.
2. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1958.
3. A. G. Gaydon, H. G. Wolfhard, *Flames, their structure, radiation, and temperature*, London, 1953; *Proc. Roy. Soc.*, **A 205**, 118 (1951).
4. E. M. Bulewicz, T. M. Sugden, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1475 (1956).
5. E. M. Bulewicz, T. M. Sugden, *Там же*, **54**, 1855 (1958).
6. R. W. Reid, T. M. Sugden, *Disc. Faraday Soc. on inelastic collisions of atoms and simple molecules*, 1962.
7. T. M. Sugden, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1465 (1956).
8. L. F. Phillips, T. M. Sugden, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1804 (1960).
9. P. J. Padley, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 449 (1960).
10. C. G. James, T. M. Sugden, *Proc. Roy. Soc.*, **A 248**, 238 (1958).
11. A. G. Gaydon, *Там же*, **A 183**, 111 (1944).
12. Л. В. Кармилова, В. Н. Кондратьев, *ЖФХ*, **25**, 312 (1951).
13. C. G. James, T. M. Sugden, *Nature*, **175**, 252 (1955).
14. W. E. Kaskan, *Comb. a. Flame*, **2**, 286 (1958).
15. F. Kaufman, *J. Chem. Phys.*, **28**, 352 (1958).
16. G. Dixon-Lewis, M. M. Sutton, A. Williams, *Disc. Faraday Soc.* **33**, 205 (1962).
17. P. J. Padley, T. M. Sugden, *Proc. Roy. Soc.*, **A 248**, 248 (1958).
18. P. J. Padley, T. M. Sugden, *Seventh Symposium on Combustion*, N. Y., 1959, p. 235.
19. L. F. Phillips, T. M. Sugden, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 2188 (1961).
20. P. Lewis, *Astrophys. J.*, **12**, 8 (1900).
21. J. Berkowitz, W. A. Chupka, G. B. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.*, **25**, 457 (1956).
22. P. Harteck, R. R. Reeves, G. Mannella, *Там же*, **29**, 608 (1958).
23. G. B. Kistiakowsky, G. G. Volpi, *Там же*, **27**, 1141 (1957).
24. F. Kaufman, J. R. Kelso, *Там же*, **27**, 1209 (1957).
25. E. A. Ogrzylo, H. I. Schiff, *Canad. J. Chem.*, **37**, 1690 (1959).
26. P. Harteck, R. R. Reeves, G. Mannella, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1333 (1958).
27. F. Kaufman, *Там же*, **28**, 352 (1958).
28. H. P. Broida, H. I. Schiff, T. M. Sugden, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 259 (1961).
29. F. Kaufman, *Proc. Roy. Soc.*, **A 247**, 123 (1958).
30. R. R. Reeves, G. Mannella, P. Harteck, *J. Chem. Phys.*, **32**, 632 (1960).
31. F. Kaufman, в книге *Progress in Reaction Kinetics*, Vol. 1, London, Pergamon Press, 1961, стр. 22.
32. M. J. Y. Clement, D. A. Ramsay, *Canad. J. Phys.*, **39**, 203 (1961).

\* Примечание при корректуре. За последнее время появились новые данные о люминесценции люминола и люцигенина<sup>187, 188, 189</sup>.

33. M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1305 (1961).  
 34. M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, *Disc. Faraday Soc.*, **33**, 139 (1962).  
 35. M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 178 (1939).  
 36. M. Polanyi, *Atomic Reactions*, London, 1932.  
 37. J. D. McKinley, D. Garvin, M. J. Boudart, *J. Chem. Phys.*, **23**, 784 (1955).  
 38. F. J. Lipscomb, R. G. W. Norrish, B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc.*, **A 233**, 455 (1956).  
 39. N. Basco, R. G. W. Norrish, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1769 (1960).  
 40. N. Basco, R. G. W. Norrish, *Disc. Faraday Soc.*, **33**, 99 (1962).  
 41. J. K. Cashion, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.*, **29**, 455 (1958).  
 42. J. K. Cashion, J. C. Polanyi, *Там же*, **30**, 1097 (1959).  
 43. J. C. Polanyi, *Там же*, **31**, 1338 (1959).  
 44. J. K. Cashion, J. C. Polanyi, *Там же*, **30**, 316 (1959).  
 45. J. K. Cashion, J. C. Polanyi, *Там же*, **35**, 600 (1961).  
 46. D. Garvin, H. P. Broida, H. J. Kostkowski, *Там же*, **32**, 880 (1960).  
 47. P. E. Charters, B. N. Khare, J. C. Polanyi, *Nature*, **193**, 367 (1962).  
 48. P. E. Charters, J. C. Polanyi, *Disc. Faraday Soc.*, **33**, 107 (1962).  
 49. H. O. Albrecht, *Ztschr. phys. Chem.*, **136**, 321 (1928).  
 50. A. A. M. Witte, *Res. trav. chim. Pays-Bas.*, **54**, 471 (1935).  
 51. K. Gleu, *J. prakt. Chem.*, **148**, 70 (1937).  
 52. R. Wegler, *Там же*, **148**, 135 (1937).  
 53. Е. С. Вассерман, Г. П. Миклухин, *ЖОХ*, **9**, 606 (1939).  
 54. Б. Я. Свешников, *ДАН*, **35**, 311 (1942).  
 55. R. Iwaki, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **79**, 161 (1958).  
 56. H. Ojima, *Там же*, **79**, 188 (1958).  
 57. A. Bernapause, *Bull. Soc. chim. France*, **18**, 329 (1951).  
 58. N. Harvey, *J. Phys. Chem.*, **33**, 1456 (1929).  
 59. A. S. Parker, E. H. Huntress, L. N. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 241 (1934).  
 60. H. D. K. Drew, H. H. Hatt, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 16.  
 61. H. D. K. Drew, F. H. Pearmann, *Там же*, **1937**, 26.  
 62. H. D. K. Drew, H. H. Hatt, F. A. Hobart, *Там же*, **1937**, 33.  
 63. H. D. K. Drew, F. H. Pearmann, *Там же*, **1937**, 586.  
 64. H. D. K. Drew, R. F. Garwood, *Там же*, **1938**, 791.  
 65. C. N. Zellner, G. Daugherty, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1811 (1936).  
 66. C. N. Zellner, G. Daugherty, *Там же*, **59**, 2580 (1937).  
 67. А. И. Портнов, *ЖОХ*, **6**, 626 (1936).  
 68. А. А. Пономаренко, Н. А. Маркарьян, А. И. Комлев, *ДАН*, **89**, 1061 (1953).  
 69. K. Gleu, K. Pfanzel, *J. prakt. Chem.*, **146**, 137 (1936).  
 70. B. Tamamuschi, *Naturwiss.*, **25**, 318 (1937).  
 71. K. Weber, A. Rezek, V. Vouk, *Ber.*, **75B**, 1141 (1942).  
 72. G. Caen, *J. Chim. Phys.*, **51**, 60 (1954).  
 73. A. S. Parker, L. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1939 (1935).  
 74. H. D. K. Drew, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 207 (1939).  
 75. O. Heijiro, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **80**, 1371 (1959).  
 76. А. К. Бабко, Н. М. Луковская, *Укр. хим. журн.*, **27**, 519 (1961).  
 77. Б. Я. Свешников, *ЖФХ*, **11**, 720 (1938).  
 78. Б. Я. Свешников, *Природа*, **1941**, № 2, 15.  
 79. Б. Я. Свешников, П. Дикун, *ЖФХ*, **19**, 289 (1945).  
 80. Л. К. Климовская, В. Н. Вишневский, В. Е. Шмаевский, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **18**, 694 (1954).  
 81. A. Bernapause, *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, **49**, 442 (1952).  
 82. K. Weber, W. Lahm, E. Hieber, *Ber.*, **76B**, 336 (1943).  
 83. K. Weber, M. Krajcinovic, *Ber.*, **75B**, 2051 (1942).  
 84. I. Plotnikov, I. Kubal, *Radiologica*, **2**, 138 (1938).  
 85. H. Thielert, P. Pfeiffer, *Ber.*, **71B**, 1399 (1938).  
 86. E. Baur, *Helv. chim. acta*, **23**, 449 (1940).  
 87. F. H. Stross, G. E. K. Branch, *J. Org. Chem.*, **3**, 385 (1939).  
 88. А. К. Бабко, Н. М. Луковская, *Укр. хим. журн.*, **28**, 968 (1962).  
 89. L. Erdey, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **3**, 95 (1953).  
 90. A. Bernapause, Th. Bremer, P. Goldfinger, *Bull. Soc. chim. Belges*, **56**, 269 (1947).  
 91. W. Langenbeck, R. Ruge, *Ber.*, **70B**, 367 (1937).  
 92. F. Kepny, R. B. Kurtz, *Anal. Chem.*, **23**, 339 (1951).  
 93. J. Goldenson, *Там же*, **29**, 877 (1958).  
 94. А. А. Пономаренко, *ДАН*, **102**, 539 (1955).  
 95. Е. Я. Яровенко, Г. Н. Кошелева, *Труды ИРЕА*, 1958, в. 22, 104.  
 96. K. Gleu, W. Petsch, *Ztschr. angew. Chem.*, **48**, 57 (1935).

97. H. Decker, W. Petsch, *J. prakt. Chem.*, **143**, 230 (1935).
98. B. Tamamuschi, H. Akima, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 491 (1939).
99. B. Tamamuschi, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research. Tokyo*, **41**, 166 (1943).
100. J. R. Totter, V. J. Medina, J. L. Scoseria, *J. Biol. Chem.*, **235**, 238 (1960).
101. L. Erdey, *Acta chim. Acad. sci. hung.*, **3**, 105 (1953).
102. A. M. Григоровский, А. А. Симеонов, *ЖОХ*, **21**, 589 (1951).
103. А. В. Каракин, Опт. и спектр., **7**, 123 (1959).
104. L. Erdey, I. Buzás, *Analyst. chim. acta*, **22**, 524 (1960).
105. I. Kroh, *Roczniki chem.*, **29**, 1053 (1955).
106. L. Erdey, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **3**, 81 (1953).
107. L. Erdey, I. Buzás, Там же, **6**, 77, 127 (1955).
108. R. Pařízek, V. Močká, *Chem. Listy*, **48**, 626 (1954).
109. E. Michalski, M. Turowska, *Roczn. chem.*, **30**, 985 (1956).
110. R. Audubert, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 197 (1939).
111. Р. Одюбер, Усп. химии, **7**, 1858 (1938).
112. Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, *ДАН*, **125**, 106 (1959).
113. V. Ia. Shlyapintokh, R. F. Vasil'ev, O. N. Karpukhina, L. M. Postnikov, L. A. Kibalko, *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, **57**, 1113 (1960).
114. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Труды по химии и хим. техн., гор. Горький, **4**, вып. 1, 44 (1961).
115. И. В. Захаров, В. Я. Шляпинтох, Кинетика и катализ, **2**, 165 (1961).
116. Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, В. Ф. Шувалов, *ЖФХ*, **36**, 2284 (1962).
117. Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, М. Н. Шумилина, Кинетика и катализ, **6**, 185 (1965).
118. H. Holden, K. Kutschke, *Canad. J. Chem.*, **39**, 1552 (1961).
119. G. Ahnström, *Acta chem. scand.*, **15**, 463 (1961).
120. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, *ДАН*, **142**, 615 (1962).
121. И. В. Захаров, В. Я. Шляпинтох, Кинетика и катализ, **4**, 239 (1963).
122. О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, И. Ф. Русина, Н. В. Золотова, Ж. аналит. химии, **18**, 1021 (1963).
123. О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Н. В. Золотова, З. Г. Козлова, И. Ф. Русина, *ЖФХ*, **37**, 1636 (1963).
124. С. Г. Энтелис, В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, О. В. Нестеров, *ЖФХ*, **34**, 1651 (1960).
125. С. Г. Энтелис, В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, О. В. Нестеров, Высокомол. соед., **2**, 463 (1960).
126. G. Ashby, *J. Polymer Sci.*, **50**, 99 (1961).
127. J. Stauff, G. Rüttmeyer, *Ztschr. phys. Chem. (BRD)*, **34**, 67 (1962).
128. J. Stauff, H. Schmidkunz, G. Hartmann, *Nature*, **198**, № 4877, 281 (1963).
129. E. A. Chandross, *Tetrahedron Letters*, № 12, 761 (1963).
130. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Сб. Физич. проблемы спектроскопии, Изд. АН СССР, М., 1962, т. I, 320.
131. В. Я. Шляпинтох, Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, Там же, стр. 317.
132. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **26**, 417 (1957).
133. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960.
134. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Окисление циклогексана, Изд. МГУ, 1962.
135. К. А. Аллабуттаев, Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, И. Ф. Русина, Биолюминесценция, Труды симпозиума, М., 1963, М., Изд. «Наука», 1965, стр. 8. (Моск. общество испытателей природы, секция биофизики).
136. Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Н. М. Эмануэль, *ДАН*, **124**, 1258 (1959).
137. Н. М. Эмануэль, К. Е. Круглякова, Г. П. Жижина, А. А. Вичутинский, Р. Ф. Васильев, см. <sup>135</sup>, стр. 119.
138. И. В. Захаров, В. Я. Шляпинтох, *ДАН*, **150**, 1069 (1963).
139. С. Рид, Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, М., ИЛ, 1960.
140. Р. Ф. Васильев, Докторская диссертация, ЛГУ, Физ. фак., Л., 1964.
141. R. F. Vassil'ev, A. A. Vichutinskii, *Nature*, **194**, 1276 (1962).
142. G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3871 (1957).
143. Р. Ф. Васильев, Опт. и спектр., **18**, 236, 415 (1965).
144. Р. Ф. Васильев, И. Ф. Русина, *ДАН*, **153**, 1101 (1963).
145. Р. Ф. Васильев, И. Ф. Русина, *ДАН*, **156**, 1402 (1964).

146. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, ДАН, **145**, 1301 (1962).  
 147. Р. Ф. Васильев, Кинетика и катализ, **6**, № 5, (1965).  
 148. Р. Ф. Васильев, ДАН, **144**, 143 (1962).  
 149. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Кинетика и катализ, **4**, 382 (1963).  
 150. О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, И. Д. Михайлов, ЖФХ, **38**, 156 (1964).  
 151. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Чжоу Пэй-хуан, ЖФХ, **38**, 351 (1964).  
 152. Е. Ваиг, *Helv. chim. acta*, **23**, 449 (1940).  
 153. К. Weber, М. Крајсикович, *Ber.*, **75B**, 205 (1942).  
 154. Б. Я. Свешников, ДАН, **35**, 311 (1942).  
 155. V. Mikuličić, K. Weber, *Croat. Chem. Acta*, **32**, 157 (1960).  
 156. А. А. Пономаренко, ДАН, **102**, 539 (1955).  
 157. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **27**, 365 (1958).  
 158. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.  
 159. В. Я. Шляпинтох, Докторская диссертация, Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1964.  
 160. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 729 (1963).  
 161. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, И. Ф. Русина, ЖХХ, **33**, 3110 (1963).  
 162. О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1718.  
 163. О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1722.  
 164. J. A. Howard, K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **41**, 1744 (1963).  
 165. В. Ф. Шувалов, Я. С. Лебедев, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, ЖФХ, **38**, 1287 (1964).  
 166. И. В. Захаров, В. Я. Шляпинтох, Труды МФТИ, Оборонгиз, вып. 9, 111 (1963).  
 167. З. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Труды по химии и хим. технол. гор. Горький, **4**, вып. 1, 95 (1961).  
 168. З. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Кинетика и катализ, **5**, 868 (1964).  
 169. Н. В. Захаров, В. Я. Шляпинтох, Там же, **4**, 706 (1963).  
 170. И. В. Захаров, Кандидатская диссертация, Моск. физико-технический ин-т, М., 1963.  
 171. M. Prettre, *Bull. Soc. chim.*, **51**, 1132 (1932).  
 172. M. Prettre, *C. r.*, **193**, 240 (1931).  
 173. Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, В. Ф. Шувалов, Изв. АН СССР, Сер. физ., **27**, 735 (1963).  
 174. Н. М. Эмануэль, Сб. Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР М., 1950, стр. 185—232.  
 175. M. Niclause, *Thèse*, Nancy, 1953.  
 176. M. Lucquine, *J. chim. phys.*, **55**, 827 (1958).  
 177. Л. М. Постников, кандидатская диссертация, Институт нефтехимического синтеза, М., (1964).  
 178. А. Г. Гейдон, Спектроскопия пламен, ИЛ, 1959.  
 179. F. Bardwell, C. Hinselwood, *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 375 (1951).  
 180. A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 297 (1947).  
 181. A. G. Gaydon, *Proc. Roy. Soc.*, **A230**, 1 (1955).  
 182. J. H. Knox, R. G. W. Norrish, Там же, **A221**, 151 (1954).  
 183. G. Hergzberg, K. Franz, *Ztschr. Phys.*, **76**, 720 (1932).  
 184. Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, ДАН, **150**, 340 (1963).  
 185. P. Gray, *Chem. Rev.*, **59**, 239 (1959).  
 186. В. Я. Шляпинтох, Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, Бюлл. изобр., 1960, № 8.  
 187. E. H. White, O. Zafirion, H. H. Kägi, J. H. M. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 940 (1964).  
 188. E. H. White, M. M. Bursey, Там же, **86**, 941 (1964).  
 189. L. Erdéy, I. Buzás, J. Takács, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **41**, 37 (1964).