

УДК 546.21 : 541.515

СИНГЛЕТНЫЙ КИСЛОРОД, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБНАРУЖЕНИЯ

Н. В. Шинкаренко, В. Б. Алесковский

Дана история открытия синглетного кислорода, обсуждены его физико-химические свойства и существующие методы его получения и обнаружения. Библиография — 171 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	406
II. Методы получения синглетного кислорода	411
III. Методы обнаружения синглетного кислорода	423

I. ВВЕДЕНИЕ

Лет 15 назад синглетный кислород большинству химиков был либо неизвестен, либо рассматривался как спектроскопическое состояние, имеющее лишь теоретический интерес в физике верхней атмосферы. В последние годы синглетный кислород привлек внимание широкого круга исследователей. Оказалось, что синглетный молекулярный кислород проявляет высокую реакционную способность при взаимодействии со многими органическими соединениями, играет существенную роль в химии загрязненной городской атмосферы, включается в проблемы деградации органических материалов светом и кислородом, участвует в жизненных процессах растений и животных, является одной из причин заболелания раком и т. д.

Первые отдельные работы по синглетному кислороду появились в середине 60-х годов; к 1970 г. число публикаций достигло сотен статей. По мнению авторов доклада¹, все идеи по участию молекулярного кислорода в различных химических и биологических системах необходимо исследовать вновь с точки зрения имеющейся теперь новой информации о синглетном молекулярном кислороде. В отечественной литературе проблема синглетного молекулярного кислорода отражена пока крайне мало. В 1965 г. Арбузов² в обзоре о реакциях окисления органических соединений коснулся участия в них синглетного кислорода; недавно³ опубликована обзорная статья³ о тушении синглетного кислорода в связи с проблемой повышения стойкости органических соединений к фотоокислению. В зарубежной литературе имеется ряд обзоров, в которых обсуждаются различные аспекты проблемы синглетного молекулярного кислорода^{4, 4-15}. В данном обзоре даны сведения о природе синглетного кислорода и о методах его получения и обнаружения.

На рис. 1 основное состояние молекулы кислорода представлено диаграммой энергетических уровней^{13, 16}, из которой видно, как происходит образование молекулярных орбиталей (МО) при сближении двух атомов кислорода. Каждый атом кислорода имеет восемь электронов. Четыре электрона остаются на $\sigma(1s)$ - и $\sigma^*(1s)$ -орбиталях, еще четыре электрона размещаются на $\sigma(2s)$ - и $\sigma^*(2s)$ -орбиталях. Следующие шесть электро-

нов располагаются на трех связывающих МО: $\sigma(2p_x)$, $\pi(2p_y)$ и $\pi(2p_z)$. Оставшаяся пара электронов может разместиться либо на одной из π^* -орбиталей (при этом электроны должны иметь противоположные спины), либо на двух МО: $\pi^*(2p_y)$ и $\pi^*(2p_z)$, если их спины параллельны. Второй вариант энергетически более выгоден, поскольку между двумя электронами на одной и той же орбитали существует большая энергия межэлектронного отталкивания; расположенные на разных орбиталях электроны находятся дальше друг от друга, и их взаимное отталкивание меньше (на рис. 1 изображена эта электронная конфигурация).

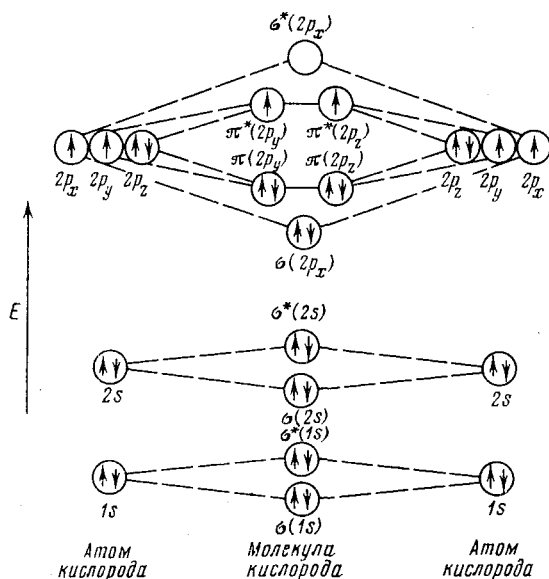


Рис. 1. Нормальный, или триплетный O_2 ($^3\Sigma_g^-$)

Такое состояние молекулы кислорода известно как триплетное сигма-состояние ($^3\Sigma$). Более высоко лежащая по энергии конфигурация, в которой последние два электрона расположены на одной и той же орбитали $\pi^*(2p_y)$, показана на рис. 2. Она соответствует низшему возбужденному состоянию молекулы кислорода, которое является синглетным, поскольку электроны спарены. Это состояние молекулы кислорода обозначается символом $^1\Delta$ и лежит выше основного состояния ($^3\Sigma$) на 22,5 ккал/моль (табл. 1). Это значение получено с помощью эмиссионной спектроскопии¹⁷. Переходу $^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma$ соответствует длина волны 1269 нм (0,9772 эв). Следующее возбужденное состояние молекулы кислорода располагается на 37,5 ккал/моль выше основного состояния¹⁷ и имеет электронную конфигурацию, изображенную на рис. 3; оно обозначается символом $^1\Sigma$. В отличие от состояния $^3\Sigma$ два последних электрона на π^* -орбиталях в состоянии $^1\Sigma$ имеют антипараллельные спины. В терминах теории групп и свойств симметрии эти три состояния молекулы кислорода обозначаются соответственно $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$. Некоторые данные для этих трех состояний приведены в табл. 1.

Фотохимические реакции органических субстратов с молекулярным кислородом интенсивно изучались еще в первой половине нашего века. Некоторые из этих реакций чрезвычайно интересны с биологической точки зрения. Например, обнаружили, что некоторые эндоперекиси обла-

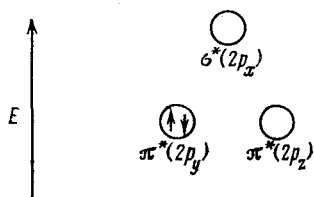
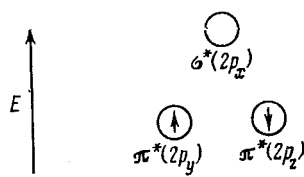
ТАБЛИЦА 1

Наинищие электронные состояния молекулы кислорода и их свойства¹

Электронное состояние	Время жизни, сек		Относительная энергия, ккал/моль	Положение 0,0-полосы, л. нм	Равновесное межъядерное расстояние, Å
	вакуум	раствор			
$1\Sigma_g^+$	7	10^{-11}	37,51	762,14	1,227
$1\Delta_g$	2700	10^{-5}	22,53	1268,7	1,216
$3\Sigma_g^-$	∞	∞	0	—	1,207

дают свойством регенерации молекулы кислорода при нагревании. Так, красный рубрен дает бесцветную перекись под воздействием света на воздухе, но при нагревании вновь становится красным и начинает флуоресцировать¹⁸. Очевидна формальная аналогия между этим типом реакции и обратимым связыванием кислорода с гемоглобином.

В тридцатых годах Каутский в своих классических опытах продемонстрировал, что фотовозбуждение сенсibilизатора в присутствии кислорода приводит к окислению субстрата, физически удаленного от сенсibilизатора. Он сделал заключение, что световая энергия, поглощенная сенсibilизирующим красителем, передавалась кислороду (посредством тушения флуоресценции красителя), переводя его из основного триплет-

Рис. 2. Синглетный O_2 ($1\Delta_g$)Рис. 3. Синглетный O_2 ($1\Sigma_g^+$)

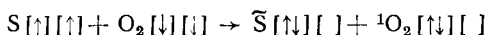
ного состояния в одно из возбужденных синглетных состояний 1Δ или 1Σ . Образовавшийся синглетный кислород затем атаковал субстрат, давая соответствующий продукт окисления¹⁹. Таким образом, механизм Каутского можно представить следующим образом:



Непосредственный перенос энергии от сенсibilизирующего красителя к субстрату должен быть исключен, так как полосы поглощения многих субстратов лежат при более коротких длинах волн, чем полосы поглощения использованных красителей, и энергии возбужденных молекул красителя недостаточно для перевода этих акцепторов в возбужденные состояния¹⁴.

Теренин в сороковых годах привел дополнительное обоснование предположения Каутского, указав на сохранение суммарного спина электронов при таком процессе; он представил процесс передачи энергии сле-

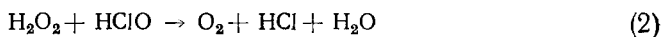
дующей схемой^{20, 21, 106}:



Знак \sim обозначает избыток колебательной энергии.

Однако механизм Каутского не был принят многими известными учеными за рубежом, и на протяжении многих лет интерес к синглетному кислороду проявляли лишь астрофизики и специалисты по газофазной кинетике. Ситуация резко изменилась в 1960 г., когда Селигер²² обнаружил красную люминесцентную вспышку при смешении H_2O_2 и $HClO$. Он сообщил, что спектр этого излучения, которое впервые наблюдал еще 33 года назад Малет²³, состоит из довольно узкой полосы при 634 нм.

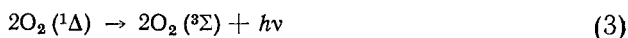
Хан и Каша^{24, 25} подтвердили данные Селигера и обнаружили дополнительную полосу при 703 нм. Расстояние между этими двумя полосами (1567 см^{-1}) в пределах ошибок эксперимента соответствует колебательной частоте молекулярного кислорода в основном состоянии (1580 см^{-1}); кроме того, было показано,²⁴ что связь $O-O$ в перекиси водорода остается неповрежденной в течение реакции:



Поэтому авторы^{24, 25} приписали это излучение возбужденному состоянию молекулярного кислорода. Хотя в²⁶ показано, что это отнесение не совсем верно (см. далее), тем не менее Хан и Каша были правы, приписав люминесценцию метастабильному возбужденному синглетному кислороду; это отнесение возрождало гипотезу Каутского.

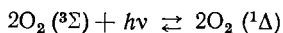
В²⁶ наблюдали такие же две полосы в излучении от потока газообразного кислорода после того, как он был подвергнут электрическому разряду. В этой работе была вновь исследована хемилюминесценция системы H_2O_2-HClO и записаны не только полосы при 634 и 703 нм, но и слабая полоса при 762 нм, соответствующая переходу $O_2({}^1\Sigma) \rightarrow O_2({}^3\Sigma)$, и сильная полоса при 1270 нм, соответствующая переходу $O_2({}^1\Delta) \rightarrow O_2({}^3\Sigma)$ ²⁷. Очевидно, что полосы при 634 и 703 нм должны иметь одинаковое происхождение и в люминесценции раствора, и в газовом разряде.

Авторы работ^{10, 26} предположили, что полосы при 634 и 703 нм обусловлены излучением димера из двух возбужденных молекул $O_2({}^1\Delta)$, которые претерпевают одновременную дезактивацию с излучением одного кванта энергии:



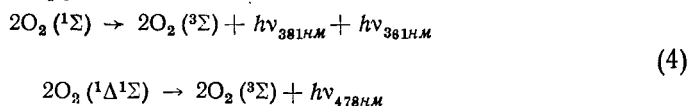
При этом переходе обеих молекул продукта в основное колебательное состояние соответствует излучение при 634 нм; если одна из молекул продукта окажется на первом колебательном уровне, то излучение будет наблюдаться при 703 нм.

Гипотеза об одновременных электронных переходах не была высказана впервые. Полосы поглощения при 634 и 580 нм в жидком кислороде, ответственные за его голубой цвет, были ранее приписаны таким двойным переходам, в которых поглощение одного фотона одновременно переводит в возбужденные состояния два электрона в двух различных молекулах^{28, 29}:



Таким образом, эти более ранние наблюдения хорошо согласуются с гипотезой авторов²⁶. Полоса при 634 нм удобна для контролирования концентрации синглетного $O_2({}^1\Delta)$, так как ее интенсивность пропорциональна квадрату концентрации $O_2({}^1\Delta)$ (это является еще одним подтверждением правильности гипотезы). Кроме этого одновременного перехода

(3), авторы указали и другие^{10, 26}:

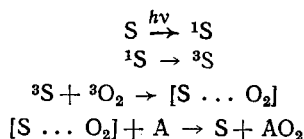


Считается, что все эти димеры представляют собой просто комплексы столкновения.

Таким образом, синглетный кислород был открыт заново в реакции H_2O_2 с HClO и в электрическом разряде в потоке кислорода. Затем обнаружили³⁰, что подверженные воздействию системы H_2O_2 — NaOCl субстраты превращаются в продукты окисления, идентичные с продуктами, полученными при сенсibilизованном окислении таких же акцепторов. В³¹ показано, что генерированные в электрическом разряде перед пропуском кислорода в раствор субстрата возбужденные молекулы кислорода реагируют с различными замещенными антраценами и олефинами; продукты окисления идентичны продуктам сенсibilизованного фотоокисления этих же самых акцепторов. На основании этих сравнений сделали вывод, что синглетный кислород является реакционноспособным промежуточным продуктом в реакциях сенсibilизованного фотоокисления, как и предполагал Каутский.

Позднее был осуществлен вариант опыта Каутского с системой, где сенсibilизатор и акцептор кислорода были расположены на противоположных сторонах стеаратной пленки^{32, 33}. Хотя молекулы сенсibilизатора были расположены на расстоянии 500 Å от акцептора, наблюдалось значительное фотосенсibilизованное окисление за счет диффузии молекул синглетного кислорода сквозь пленку.

Таким образом, механизм Каутского сейчас считается бесспорным. Однако до середины 60-х годов вместо него считался общепринятым механизм Теренина — Шенка (в зарубежной литературе — механизм Шенка). Теренин^{20, 34}, а позже Шенк³⁵ предложили следующую схему для реакций сенсibilизованного красителем фотоокисления.

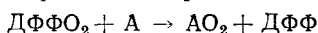


где метастабильный комплекс $[\text{S} \dots \text{O}_2]$, названный ими мольоксидом, является реакционноспособным промежуточным продуктом, который переносит кислород на акцептор А.

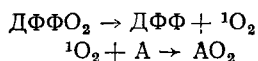
Когда было показано, что активным промежуточным продуктом во многих реакциях сенсibilизованного фотоокисления является синглетный кислород^{30, 31}, интерес к механизму Теренина — Шенка ослаб; однако еще не было доказано, что долгоживущий мольоксидный комплекс не является предшественником образования свободного синглетного молекулярного кислорода. Эта важная проблема была окончательно разрешена при сравнении эффективности тушения кислородом флуоресценции эксимеров пирена в условиях низко- и высокоинтенсивного облучения при использовании света от N_2 -лазера³⁸. При высокой интенсивности облучения на каждую молекулу кислорода производится 200 возбужденных пиреновых эксимеров, причем было обнаружено, что тушение флуоресценции сравнимо ($\sim 91\%$) с тушением, наблюдаемым при гораздо более низкоинтенсивном освещении (93%). Чтобы объяснить этот эффект, необходимо допустить, что каждая молекула O_2 должна быть настолько свободной, чтобы она могла тушить ~ 100 —200 пиреновых

молекул, так что время жизни каждого комплекса пирен — кислород должно быть менее, чем 2×10^{-10} сек. Эти эксперименты убедительно исключают образование комплекса возбужденный пирен — кислород и в то же время исключают существование любого образования в возбужденном состоянии, включающего в себя кислород, время жизни которого составляло бы 2×10^{-10} сек.

Теоретическое изучение энергий различных состояний комплекса $(S \dots O_2)^{14, 37}$ показало, что, хотя и обнаруживается небольшой минимум (≤ 300 см $^{-1}$) для комплекса $(^3S + ^3O_2)$, однако это состояние имеет очень короткое время жизни ($< 10^{-10}$ сек) из-за быстрой релаксации в более низколежащие диссоциативные состояния комплекса $(S \dots O_2(^1\Delta))$ и $(S \dots O_2(^1\Sigma))$, дающие $O_2(^1\Delta)$ или $O_2(^1\Sigma)$. Очевидно, что молюксид является слишком короткоживущим для того, чтобы быть промежуточным образованием, переносящим кислород в реакциях сенсibilизованного фотоокисления. Еще одно доказательство несостоятельности гипотезы о молюоксидах приведено в³⁸, где определяли кинетику разложения эндоперекиси дифенилфурана, чтобы выяснить, идет ли перенос кислорода на другие акцепторы кислорода А посредством бимолекулярной реакции



или с участием молекул синглетного кислорода:



Здесь $ДФФO_2$ — молекула эндоперекиси дифенилфурана, А — молекула акцептора кислорода (тетраметилэтилена, циклогексана-1,3 или рубрена), $ДФФ$ — молекула дифенилфурана. Полученные результаты убедительно свидетельствовали в пользу второго механизма, т. е. механизма синглетного кислорода.

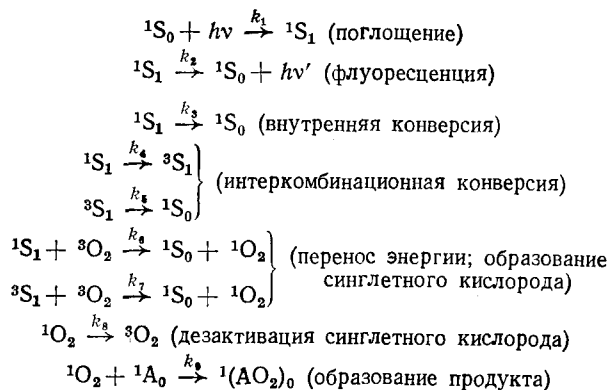
II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

Методы получения синглетного кислорода делятся на физические и химические. Физическими методами препаративного значения являются фотосенсибилизация и радиочастотный разряд. Из химических методов наиболее важны разложение перекиси водорода гипохлоритом или гипобромитом и разложение некоторых озонидов.

1. Образование синглетного кислорода в фотопроцессах

а) Фотосенсибилизация

Фотосенсибилизированное окисление происходит согласно следующей схеме³⁹:



Здесь 1S_0 , 1S_1 и 3S_1 — синглетное основное, синглетное возбужденное и триплетное возбужденное состояния сенсibilизатора S, 1A_0 и $^1(AO_2)_0$ — синглетное основное состояние органического субстрата A и продукта AO_2 ; 3O_2 и 1O_2 — триплетное основное и синглетное возбужденное состояния кислорода $^3\Sigma$, $^1\Sigma$ и (или) $^1\Delta$ соответственно.

Один из главных выводов, вытекающих из исследования реакций сенсibilизованного красителями фотоокисления, состоит в том, что молекулы синглетного кислорода могут быть получены с помощью переноса энергии от молекул сенсibilизатора в возбужденном триплетном и синглетном состояниях⁶⁻⁹. Что касается механизма процесса переноса энергии, предполагается, что здесь включается промежуточное образо-

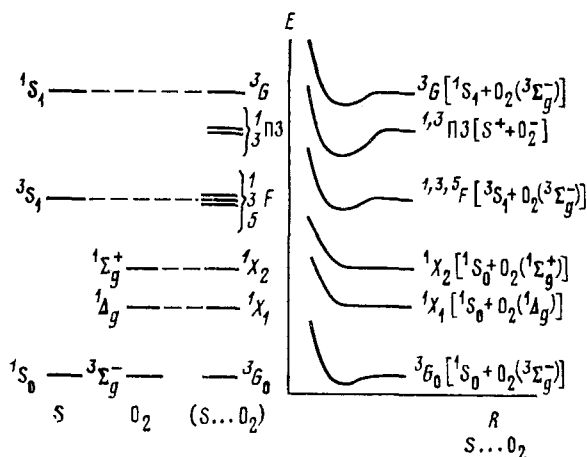
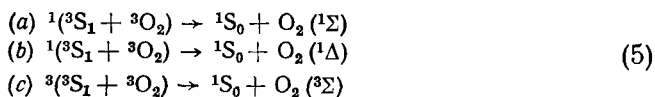


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней и кривых потенциальной энергии для сенсibilизатора, кислорода и контактной пары сенсibilизатор — кислород

вание контактной пары сенсibilизатор — кислород (рис. 4)^{14, 39, 40}. Так как основное состояние органической молекулы является синглетным, а основное состояние кислорода является триплетным $^3\Sigma$ -состоянием, то основное состояние контактной пары (слабого комплекса) $S \dots O_2$ будет триплетным⁴⁰. При возбуждении S либо O_2 может быть образован ряд возбужденных состояний комплекса; эти различные возможности показаны на рис. 4. В дополнение к этим состояниям комплекса имеются также состояния с переносом заряда (ПЗ), образованные при переносе электрона от S к O_2 . Для комплекса бензол — O_2 , например, это состояние с переносом заряда лежит примерно на 100 ккал/моль выше основного состояния⁴¹. Нижнее возбужденное состояние контактной пары — это $^1, ^3, ^5 F$ -состояние, которое может обладать способностью переносить кислород⁴ и из которого должны происходить переходы в три состояния отталкивания 3G_0 , 1X_1 и 1X_2 . Такие переходы дают соответственно кислород в основном триплетном состоянии и две формы синглетного кислорода $^1\Delta$ и $^1\Sigma$.

Тушение кислородом триплетных состояний. Для объяснения тушения кислородом молекул в триплетном состоянии предложен ряд механизмов^{19, 42, 43}. Авторы работы¹⁴, анализируя представленную на рис. 4 диаграмму энергетических уровней, рассматривают следующие процессы, которые могут включаться в тушение молекул в триплетном состоянии:



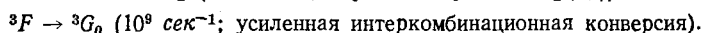
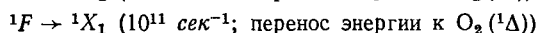
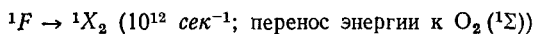
Первые два механизма впервые предложены Каутским (см. (1)); третий процесс — это усиление интеркомбинационного перехода в молекуле S, обусловленного взаимодействием с парамагнитной молекулой кислорода. Хотя такой переход в принципе может быть облегчен за счет неоднородного магнитного поля парамагнитной молекулы кислорода⁴³, однако в⁴⁴ показано, что это поле имеет пренебрежимо малое значение. Кроме того, было при исследованиях тушения молекул в триплетном состоянии парамагнитными ионами показано⁴⁵, что не имеется корреляции между эффективностью тушения и магнитным моментом парамагнитных ионов.

Другой механизм, предложенный Вейсом⁴², состоит в тушении путем переноса электрона к кислороду. В большинстве случаев этот механизм исключается на основании энергетических рассуждений (см. рис. 4), хотя для молекул с особо низкими потенциалами ионизации (амины) в полярном растворителе этот механизм весьма вероятен⁴⁴.

Непосредственное взаимодействие триплетной органической молекулы с молекулой кислорода в основном состоянии представляет собой другой возможный механизм тушения; однако экспериментальные данные показывают даже для тех молекул, которые испытывают фотооксигенацию, действительное тушение триплетных молекул происходит без этой реакции⁴⁴.

Результаты расчетов, проведенных в⁴⁶ для контактной пары ароматический углеводород — кислород с межмолекулярным расстоянием $\sim 4 \text{ \AA}$, ясно показывают, что перенос энергии к триплетному кислороду, приводящий к образованию $\text{O}_2(^1\Sigma)$ или $\text{O}_2(^1\Delta)$ (см. (5), а и в), должен быть значительно более эффективным (в 100—1000 раз), чем тушение в основном состоянии без переноса энергии (см. (5), с). Это обусловлено тем, что процесс, связанный с превращением наименьшего количества электронной энергии в колебательную, будет доминирующим; интеркомбинационный же переход всегда связан с превращением наибольшего количества электронной энергии возбуждения в колебательную.

В⁴⁰ рассчитаны одномолекулярные константы скоростей для тушения молекулы в триплетном состоянии с энергией $E_T = 60 \text{ ккал/моль}$:



Тушение молекул в триплетном состоянии кислородом исследовано в паровой⁴⁷⁻⁵⁰, жидкой⁵¹⁻⁵⁴ и твердой фазах^{32, 55-59}. Доказательство того, что перенос энергии к кислороду является основным механизмом тушения кислородом триплетных молекул, получено также методом ЭПР; показано⁶⁰, что квантовый выход образования синглетного кислорода (пропорциональный числу образованных триплетных молекул нафталина) равен ~ 1 .

Поскольку $\text{O}_2(^1\Sigma)$ обладает энергией возбуждения $37,7 \text{ ккал/моль}$, он может быть произведен сенсibilизаторами, имеющими энергию триплетного возбужденного уровня $37,7 \text{ ккал/моль}$, тогда как $\text{O}_2(^1\Delta)$ может быть образован переносом энергии от всех сенсibilизаторов с энергией $> 22,6 \text{ ккал/моль}$. В⁴⁰ исследовано изменение в соотношении $\text{O}_2(^1\Sigma)/\text{O}_2(^1\Delta)$ в зависимости от энергии триплетного состояния сенсibilизатора. Расчеты показывают, что тушение молекул с высокой энергией триплетного состояния ($E_T > 50 \text{ ккал}$) производит в ~ 10 раз больше $\text{O}_2(^1\Sigma)$, чем $\text{O}_2(^1\Delta)$. Это обусловлено тем, что в этом случае меньше электронной энергии превращается в колебательную, когда возникает $^1\Sigma$ состояние, чем когда генерируется $^1\Delta$ состояние. В случае молекул,

имеющих энергию триплетного состояния < 37 ккал, могут образоваться только $^1\Delta$ молекулы. При промежуточных значениях энергии триплетного состояния молекулы сенсibilизатора ($50 > E_T > 37$ ккал) отношение $O_2(^1\Sigma)/O_2(^1\Delta)$ плавно уменьшается до нуля (рис. 5)¹⁴.

Авторы³⁹ провели исследование природы триплетных состояний различных сенсibilизаторов (красителей, ароматических углеводов и карбонильных соединений). При электронном возбуждении ароматические углеводороды и красители дают $^3(\pi, \pi^*)$ -триплеты, тогда как карбонильные соединения (кроме нафтилфенилкетонов⁶¹ и флуоренона⁶²) дают $^3(\pi, \pi^*)$ -триплеты. Как видно из данных, представленных в табл. 2, энергии триплетных состояний изученных сенсibilизаторов меняются в пределах 30—85 ккал/моль.

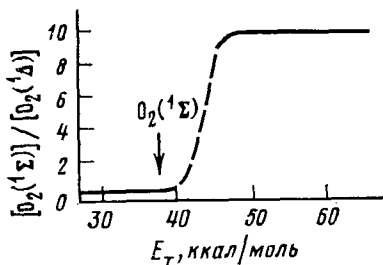
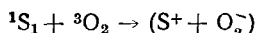


Рис. 5. Изменение отношения $O_2(^1\Sigma)/O_2(^1\Delta)$ в зависимости от энергии триплетного состояния сенсibilизатора

Тушение кислородом синглетных состояний (тушение флуоресценции). Давно было известно, что кислород эффективно тушит флуоресценцию многих органических молекул⁶³⁻⁶⁸, но механизм этого тушения оставался довольно долго неизвестным. Используя

диаграмму энергетических уровней для контактной пары сенсibilизатор — кислород (рис. 4) и проводя соответствующие теоретические исследования, авторы работы¹⁴ пришли к выводу, что релаксация возбужденной органической молекулы в состояние с переносом заряда (ПЗ)



будет определяющим механизмом, при котором кислород тушит молекулы в возбужденном синглетном состоянии, а тушение непосредственно в основное состояние будет значительно менее вероятно.

Важность состояний ПЗ подтверждается, например, тем фактом, что NO, имеющая более высокое электронное сродство, чем кислород, в ~ 100 раз лучше кислорода тушит синглетные состояния гексафторацетона⁶⁹.

Тушение кислородом флуоресценции ароматических углеводов и в растворе, и в паровой фазе является диффузионно-контролируемым⁶⁹⁻⁷⁸.

Генерация синглетного кислорода сенсibilизаторами на твердой подложке. В⁷⁹ сообщается о новом способе фотооксигенации, при котором генерация синглетного кислорода происходит с помощью фотосенсibilизатора, связанного с нерастворимой полимерной подложкой. Сенсibilизатор бенгальская роза был прикреплен к хлорметилированному полистиролу с помощью карбоксилатных и (или) фенолятных связей. Сенсибилизатор из покрытых сенсibilизатором полимерных шариков в подходящем растворителе, например, в CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6 , CS_2 и др., которая содержала субстрат, облучалась в присутствии молекулярного кислорода. Для получения фотоокисленного продукта требовалось только удалить сенсibilизатор фильтрацией, а растворитель — упариванием. На основании проведенных экспериментов авторы⁷⁹ заключают, что свободный синглетный кислород эффективно образуется при переносе энергии от системы полимер — бенгальская роза к кислороду. Обычные проблемы фотосенсибилизированного окисления, т. е. растворимость сенсibilизатора, его удаление, обесцвечивание, регенерация и т. д., исклю-

ТАБЛИЦА 2

Энергии низших триплетных состояний некоторых фотосенсибилизаторов⁸⁹

Сенсибилизатор	E_T , ккал/моль	Сенсибилизатор	E_T , ккал/моль
Азулен	38—31	Пирен	48,7
Антрацен	42,0	Пропиофенон	74,6
Ацетофенон	73,6	Родамин В	43
Бенгальская роза	39,5—42,2	Тетрахлорфлуоресцеин	42,2—44,1
Бензальдегид	72,0	Тетрахлорэозин (флоксин)	39,5—42,2
Бензол	84,5	Тетрацен	29,4
Бензофенон	68,5	Тиоксантон	65,5
1-Бромнафталин	59,0	Трифенилен	66,6
Дифенил	65,7	Фенантрин	62,2
Карбазол	70,1	Флавоин	62,0
Ксантон	74,2	Флуорен	67,6
Метиленовый голубой	34	Флуоренон	53,3
Нафталин	60,9	Флуоресцеин	45,2—48,1
1-Нафтилфенилкетон	57,5	Хинолин	62,0
2-Нафтилфенилкетон	59,6	Эозин	43,2—46,0
		Эритрозин	43,1—45,8

чаются при использовании этого гетерогенного метода фотооксигенации. Прикрепленный к полимеру сенсибилизатор может быть вновь использован без существенного разрушения. Были также приготовлены другие (родственные) сенсибилизаторы на полимере: эозин, флуоресцеин, хлорофиллин и гематопорфирин, но их квантовая эффективность по отношению к процессу синглетной оксигенации оказалась ниже, чем у бенгальской розы.

В качестве твердой подложки могут быть использованы и ионообменные смолы, образующие сильно связанные комплексы с ионными сенсибилизаторами⁸⁰. Так, анионные красители бенгальская роза и эозин были прикреплены к сильно основной анионообменной смоле Амберлит IRA-400, в то время как катионный краситель метиленовый голубой был прикреплен к сильно кислотной катионной смоле Амберлит IRC-200. Как и закрепленные на полимере сенсибилизаторы, сенсибилизаторы, закрепленные на смоле, служат в качестве эффективных гетерогенных катализаторов для фотоокисления.

Следуя экспериментам Каутского, авторы работы⁸¹ разработали недавно некоторые гетерогенные сенсибилизаторы с адсорбционной связью. Оказалось, что покрытый бенгальской розой или метиленовым голубым силикагель и покрытая пиреном окись алюминия дают такую же большую (если не большую) эффективность фотосенсибилизации, как соответствующие гомогенные системы.

Сообщают⁸², что трифенилметановые красители неактивны как сенсибилизаторы в растворе, но становятся активными, когда они связаны с полимерами или находятся в твердой среде.

Следует упомянуть о твердофазном пленочном фотохимическом генераторе синглетного кислорода⁸³. Генератор состоит из охлаждаемой водой трубки, покрытой внутри тонкой твердой пленкой сенсибилизатора (бенгальской розы) и облучаемой вольфрамовыми лампами, и покрытой пленкой твердого рубрена колбы, которая представляет собой ловушку синглетного кислорода. Трубка отделяется от колбы светонепроницаемой перегородкой для предотвращения фотосенсибилизации рубреном его собственного окисления. Рубрен был выбран в качестве ловушки

из-за его высокой реакционной способности по отношению к $^1\text{O}_2$ и полной неактивности по отношению к $^3\text{O}_2$, а также из-за его низкой летучести. При пропускании потока сухого воздуха через всю систему при давлении 3 мм рт. ст. в течение 24 час было окислено 65% рубрена до перекиси рубрена. Превращение рубрена в перекись определялось спектроскопически (494 и 530 нм, в бензоле). Однако авторы⁸³ отмечают, что воспроизводимость результатов этого метода генерации синглетного кислорода не слишком высока.

Фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода при использовании ближнего инфракрасного излучения. Генерирование $^1\text{O}_2$ при облучении ближним инфракрасным светом ($\lambda < 0,9$ мк) с помощью ксеноновой лампы впервые осуществлено в работе⁸⁴. Были использованы следующие сенсибилизаторы: иодистый 1,1'-диэтил-2,2'-трикарбоцианин, ксеноцианин, иодистый 3,3'-диэтил-9,11,15,17-динеопентилентиапентакарбоцианин. При использовании других сенсибилизаторов генерирования синглетного кислорода не происходит. Реакции проводились в растворе диоксана дихлорэтана. В качестве акцептора был использован 9,10-диметилантрацен, который превращался в 9,10-эндоперекись. Кон-

роль за ходом реакции проводили путем наблюдения за интенсивностью полос поглощения 9,10-диметилантрацена при 245 и 265 нм, которые отсутствуют у эндоперекиси.

б) Образование синглетного кислорода через комплексы с переносом заряда

Этот механизм образования синглетного кислорода предложен в работах^{85, 86}, посвященных исследованию обратимого поглощения УФ-света (230—400 нм) комплексом столкновения олефин — кислород.

Обратимое поглощение олефинов и ароматических углеводородов в УФ-области, обусловленное кислородом, в жидкой и газовой фазах наблюдалось

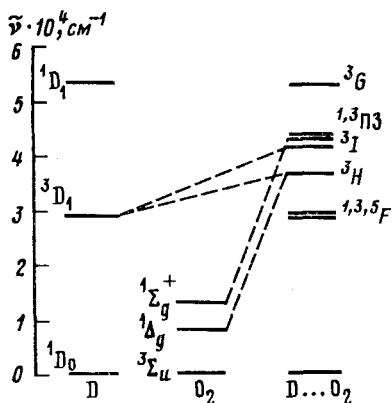
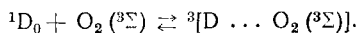


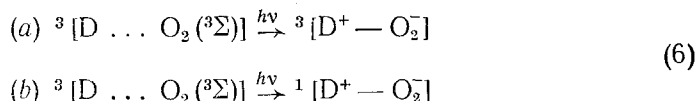
Рис. 6. Диаграмма энергетических уровней для донора, кислорода и их 1:1 контактной пары

в работах^{43, 44, 87—93} и др., а также детально исследовано в^{94, 95} (подробную библиографию по этому эффекту см. в⁹⁵). На основании этих исследований можно с уверенностью утверждать, что любое соединение, которое может быть донором электронов по отношению к кислороду (ароматические и гетероциклические углеводороды, олефины и парафины) образует с кислородом комплекс с переносом заряда (КПЗ); в этом комплексе углеводород выступает как донор, а кислород — как акцептор электрона. В результате в присутствии кислорода у этих углеводородов появляется дополнительное поглощение в УФ- или видимой областях, которое состоит из очень интенсивной полосы в более коротковолновой области и гораздо менее интенсивных (в ~ 100 раз) полос в более длинноволновой области. Более интенсивная полоса обусловлена поглощением с переносом заряда (между углеводородом и кислородом), а менее интенсивная — синглет-триплетным поглощением углеводорода, индуцированным кислородом (в обычных условиях оно формально запрещено правилами отбора). При появлении этого дополнительного поглощения спектр исходного углеводорода смещается в длинноволновую сторону.

При столкновении молекулы углеводорода (донора D) с молекулой кислорода образуется слабый комплекс (контактная пара), имеющий триплетный характер⁶⁶:



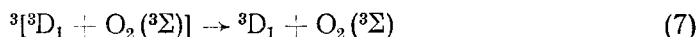
Этот комплекс может поглощать свет. При этом происходит перенос электрона к акцептору (кислороду), в результате чего образуется комплекс с переносом заряда, который может быть либо в триплетном, либо в синглетном состояниях, так как и D^+ , и O_2^- находятся в дублетных состояниях:



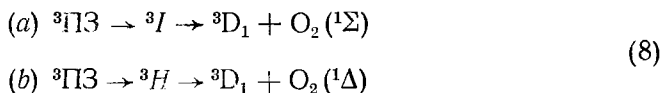
В реакции (6a) и основное состояние, и состояние ПЗ являются триплетными, что делает переход разрешенным по закону сохранения спинов.

Первым возбужденным синглетным и триплетным состояниями донора и соответствующих 1:1 пар с кислородом в основном состоянии $O_2(^3\Sigma)$ являются 1D_1 , 3D_1 и 3G и $^1,^3,^5F$ соответственно (рис. 6). Молекула донора в первом возбужденном синглетном состоянии 1D_1 образует с кислородом в основном состоянии КПЗ в триплетном состоянии 3G , тогда как молекула донора в состоянии 3D_1 с кислородом в основном состоянии может дать квинтетное (5F), триплетное (3F) и синглетное (1F) состояния КПЗ. Если образуются пары 1:1 триплетного донора 3D_1 с синглетным кислородом в $^1\Delta$ - или $^1\Sigma$ -состояниях, то возникают два дополнительных уровня, обозначенных 3H и 3I .

Состояние ПЗ может взаимодействовать с 3G , заимствуя свою энергию у разрешенного перехода между основным и синглетным возбужденным состояниями донора. В свою очередь 3F может взаимодействовать с 3ПЗ , заимствуя таким образом энергию у ПЗ-перехода и приводя к усиленному $S \rightarrow T$ -поглощению. Показано⁴⁴, что непосредственное взаимодействие между 3F - и 3G -состояниями имеет гораздо меньшее воздействие на интенсивность $S \rightarrow T$ -полосы, чем взаимодействие между этими состояниями через триплетное состояние с переносом заряда. Таким образом, наблюдаемое дополнительное поглощение состоит из разрешенной ПЗ-полосы, которая заимствует энергию главным образом у разрешенного перехода $^1D_0 \rightarrow ^1D_1$ и (в гораздо меньшей степени) $S \rightarrow T$ -полосы, которая усиливается за счет 3ПЗ -состояния. Если этот путь внутренней конверсии энергии от 3G - к 3F - через 3ПЗ -состояние эффективен, то КПЗ в состоянии 3F может продуцировать донор в триплетном состоянии и молекулярный кислород в основном состоянии:



Другой механизм может включать в себя распад 3ПЗ на 3I - и 3H -состояния, которые, возможно, диссоциируют, давая $^1O_2 + ^3D_1$:



Реакция (7), как известно, дает синглетный молекулярный кислород при переносе энергии от триплетного донора к кислороду в основном состоянии (механизм Каутского), в то время как по реакции (8) образуется 1O_2 непосредственно.

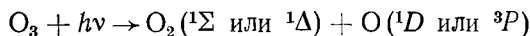
Предполагается⁶⁶, что этот механизм образования синглетного кислорода имеет большое значение в химии загрязненной городской атмосферы.

в) Непосредственное оптическое возбуждение

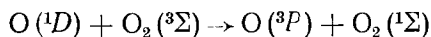
Жидкий кислород (и газообразный кислород под высоким давлением) имеет в УФ-, видимой и ИК-областях спектра (см. выше) ряд полос поглощения, соответствующих различным переходам^{96, 97}. Длина волны He—Ne-лазера (623,8 нм) почти точно совпадает с полосой поглощения, связанной с переходом $2O_2(^3\Sigma) \rightarrow 2O_2(^1\Delta)$ и в⁹⁸ было обнаружено, что облучение раствора 9,10-диметилантрацена под высоким давлением кислорода светом от He—Ne-лазера ведет к фотоокислени антрацена (в отсутствие сенсibilизатора). Квантовый выход фотоокисления был равен только 0,13, однако при использовании более реакционноспособного акцептора синглетного кислорода — 1,3-дифенилизобензофурана (ДФБФ) квантовый выход составлял уже $\sim 0,6$. Используя ряд различных источников света, автор⁹⁸ получил приблизительный «спектр действия» света разной длины волны для фотоокисления и показал, что только свет с длинами волн, соответствующими известным полосам поглощения кислорода, эффективен в промотировании реакций окисления. Хотя этот метод генерации синглетного кислорода не имеет большого синтетического значения, он важен при изучении механизмов различных реакций с участием синглетного кислорода.

г) Фотолитическая генерация синглетного кислорода

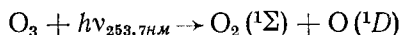
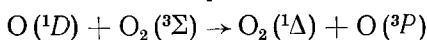
Фотолиз озона — еще один путь получения $^1\Sigma$ и $^1\Delta$ кислорода в газовой системе^{99–104}:



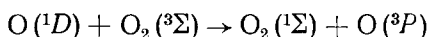
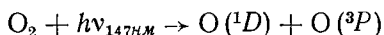
Из энергетического рассмотрения могут быть установлены предельные длины волн, необходимые для непосредственного получения $O_2(^1\Sigma)$ и $O_2(^1\Delta)$ при фотолизе озона. Фотолиз озона при $\lambda = 253,7$ нм в принципе мог бы давать либо $O_2(^1\Sigma)$, либо $O_2(^1\Delta)$ плюс атом кислорода в возбужденном 1D -состоянии, но на опыте получается только $O_2(^1\Delta)$ ¹⁰⁰. Образование $O_2(^1\Sigma)$ происходит за счет следующей вторичной реакции, включающей в себя перенос энергии от возбужденных атомов кислорода к молекулярному кислороду в основном состоянии^{99, 101, 102, 105}:



Протекающие также в этой системе реакции



являются лишь второстепенными источниками $O_2(^1\Delta)$ и $O_2(^1\Sigma)$ ¹⁰⁰. Показано¹⁴, что $O_2(^1\Sigma)$ может быть получен также путем фотолиза молекулярного кислорода по следующей схеме¹⁴:

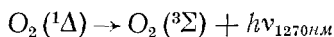
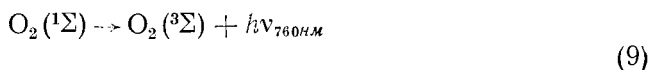


2. Химические источники синглетного кислорода

а) Разложение перекиси водорода

Разложение перекиси водорода по уравнению (2) было использовано для первого определенного доказательства участия синглетного кислорода в реакциях сенсibilизованного фотоокисления^{30, 107–109}.

В отсутствие органических субстратов полученный синглетный кислород дезактивируется с хемилюминесценцией до триплетного кислорода¹⁰⁷. Из сравнения полос хемилюминесценции с полосами излучения газообразного кислорода в электрическом разряде и с полосами поглощения жидкого кислорода было установлено, что при разложении перекиси водорода генерируются большие количества молекул синглетного кислорода^{24, 25, 107, 108, 110-112}. Хемилюминесценция обусловлена двойными молекулярными переходами (см. уравнения (3) и (4)) и единичными молекулярными переходами:

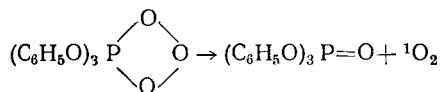


Изучение хемилюминесценции^{24, 25, 107, 110} дало также некоторые другие интересные результаты. Прежде всего, тот факт, что самая сильная полоса в спектре хемилюминесценции (703,2 нм) возникает от кооперативного перехода, включающего пару молекул $\text{O}_2(^1\Delta)$, показал, что при разложении H_2O_2 генерируются значительные количества возбужденного синглетного кислорода. Во-вторых, в растворе полоса хемилюминесценции при 760 нм (переход $\text{O}_2(^1\Sigma) \rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma)$) имеет вращательную структуру, которая показывает, что излучение идет от молекул синглетного кислорода, находящихся в газовых пузырьках¹⁰⁸, а не от растворенного кислорода. Хотя вращательная структура для других полос не наблюдалась, считается, что все излучение обусловлено молекулами кислорода в газовой фазе, так как время жизни синглетного кислорода в растворе весьма коротко по сравнению с газовой фазой (см. табл. 1).

Выход синглетного кислорода при разложении перекиси водорода сильно зависит от используемого растворителя¹¹³. В метаноле выход равен 70%, высокий выход получается также в этаноле и в смеси метанол — трет-бутиловый спирт; в других же смешивающихся с водой растворителях обычно выход $< 10\%$ ¹¹³. Причина этого эффекта еще не установлена. Поскольку для фотосенсибилизированной оксигенации не характерна такая зависимость от растворителя, то, следовательно, растворитель влияет на процесс образования синглетного кислорода, а не на его реакции⁷.

б) Разложение озонидов

Одним из самых удобных методов химической генерации синглетного кислорода является разложение аддукта трифенилфосфитозон, приготовленного при -70°C . При нагревании выше -35° они дают синглетный молекулярный кислород по реакции¹¹⁴⁻¹¹⁸:



Доказательство образования синглетного кислорода при разложении этого аддукта основано на наблюдении, что он способен окислять различные акцепторы кислорода и дает такие же продукты, какие образуются в реакциях синглетного кислорода с подобными акцепторами. В работе¹¹⁹ с помощью ЭПР-спектроскопии продемонстрировано, что разложение этого озонида приводит к $\text{O}_2(^1\Delta)$, который был обнаружен в газовой фазе после выделения из раствора¹¹⁹. Однако в¹²⁰ показано, что здесь могут иметь место усложняющие побочные реакции. Оказалось, что тетраметилэтилен (ТМЭ) реагирует с трифенилфосфитозоном

при -60° , т. е. ниже температур, при которых разложение аддукта дает свободный кислород с достаточной скоростью. Кроме того, сравнение реакций этого аддукта с ТМЭ и 2,5-диметилфураном (также являющимся хорошим акцептором синглетного кислорода) показывает, что ТМЭ является более реакционно-способным акцептором по отношению к аддукту, тогда как для реакций сенсibilизованного окисления справедливо обратное.

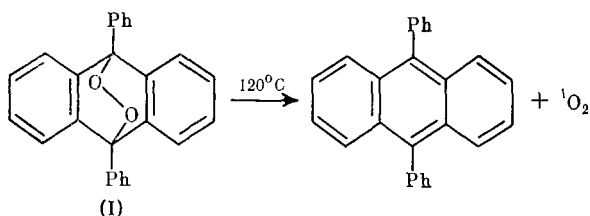
На основании работы¹²⁰ был сделан вывод, что имеется второй механизм прямого перехода O_2 от трифенилфосфитозона, этот механизм приводит к таким же продуктам, как и свободный синглетный кислород, но имеет очень разную избирательность по отношению к различным типам субстратов. Аналогичные исследования проведены и для других олефинов, и также был обнаружен прямой переход O_2 от аддукта к акцептору¹²¹. В этом отношении исследованные озониды очень похожи на моль-оксиды Теренина и Шенка^{14, 20, 34, 35}.

Подобными источниками синглетного кислорода являются озониды 4-этил-2,6,7-триокса-1-фосфабицикло [2, 2, 2] октана¹²² и 1-фосфа-2,8,9-триоксадамантана¹²³, которые генерируют синглетный кислород при несколько более высоких температурах, что удобнее.

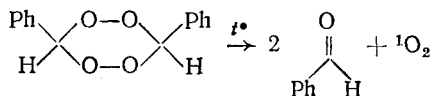
в) Разложение эндоперекисей

Различные ароматические углеводороды, особенно линейные полиацены, вступают с кислородом в реакции сенсibilизованного фотоокисления; при этом образуются эндоперекиси, которые при нагревании диссоциируют и регенерируют до исходного углеводорода и свободного молекулярного кислорода^{9, 124}. Теоретическое рассмотрение приводит к выводу, что регенерированный при разложении эндоперекисей кислород может быть образован в возбужденном синглетном состоянии¹²⁵.

Авторы работы¹²⁶ показали, что разложение перекиси 9,10-дифенилантрацена (I) в присутствии соответствующих акцепторов синглетного кислорода может быть использовано для промотирования реакций, которые являются типичными реакциями синглетного кислорода.



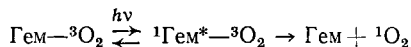
Подобным же образом 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетроксан (II) при нагревании генерирует синглетный кислород¹²⁷:



г) Разложение иона O_2^-

Перекисный ион O_2^- является потенциальным источником синглетного кислорода, так как потеря электрона с соответствующим спином могла бы дать либо молекулярный кислород в основном состоянии, либо

кислорода с различными переходными металлами¹³²⁻¹³⁵ и клатратные соединения кислорода¹³⁶. Есть сведения, что даже в оксигемоглобине на свету образуется синглетный кислород путем фотосенсибилизации гемом¹³⁷:

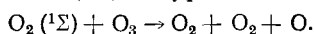


Хотя гем не флуоресцирует и, таким образом, не может сенсибилизировать образование $^1\text{O}_2$ обычным образом, но близкое его расположение к атому кислорода в молекуле оксигемоглобина может некоторым образом компенсировать короткое время жизни возбужденного состояния¹³⁷.

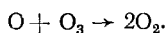
3. Электрический разряд

В этом физическом методе генерации синглетного кислорода, открытом Ноксоном¹³⁸ и развитом в работах^{141, 139, 140} и¹², безэлектродный микроволновый или радиочастотный разряд в потоке кислорода в разрядной трубке генерирует $\sim 10\%$ $\text{O}_2(^1\Delta)$. В¹⁴² с помощью масс-спектроскопии показано, что $\text{O}_2(^1\Delta)$ продолжает существовать за пределами разряда. Некоторое количество $\text{O}_2(^1\Sigma)$ также производится в разряде¹⁴³, но $\text{O}_2(^1\Sigma)$ быстро релаксирует до $\text{O}_2(^1\Delta)$. В электрическом разряде образуются также атомы кислорода, однако их можно отделить путем введения пленки окиси ртути между разрядом и местом наблюдения¹⁴⁴.

Другим образующимся в разряде компонентом является озон, который может реагировать с $\text{O}_2(^1\Sigma)$ по уравнению¹⁴⁵:



Полученные в этой реакции атомы кислорода затем вступают во взаимодействие с другими молекулами озона:



В отсутствие озона и других газов дезактивация $\text{O}_2(^1\Delta)$ и $\text{O}_2(^1\Sigma)$ идет главным образом за счет столкновений со стенками проточной системы¹⁴⁰.

4. Лампы накаливания как источник синглетного кислорода

В работе¹⁴⁶ доказана возможность генерации электронно-возбужденного молекулярного кислорода обычными лампами накаливания с вольфрамовой нитью. Автор этой работы обнаружил, что излучение от ламп с вольфрамовой нитью представляет собой ряд отчетливых пиков, накладывающихся на сплошной фон, и заметил, что положения этих пиков соответствуют полосам излучения, которые были отнесены ранее к одно-временным переходам кислородных пар. Предполагается, что возбужденные молекулы кислорода образуются на поверхности вольфрама, а затем покидают ее¹⁴⁷.

Спектроскопические наблюдения¹⁴⁶ наводят на мысль¹⁴, что слабая люминесценция в области 520—620 нм, наблюдаемая при хемосорбции кислорода на чистых вольфрамовых поверхностях¹⁴⁸, может быть также обусловлена излучением возбужденных молекул кислорода. Возможно, слабая люминесценция, которую наблюдали в¹⁴⁹ в области 600—800 нм при адсорбции молекул кислорода на твердых поверхностях ряда окислов металлов, также связана с синглетными молекулами кислорода.

III. МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

1. Газофазные методы

Опубликовано несколько обзоров, в которых обсуждаются различные методы обнаружения синглетного кислорода в газовой фазе ^{1, 12, 14}.

а) Парамагнитный резонанс

Кислород в состоянии $^1\Delta$ парамагнитен благодаря его орбитальному угловому моменту, и ряд авторов ^{60, 119, 150–152} обнаружили и проанализировали спектр парамагнитного резонанса $O_2(^1\Delta)$ в разряде. В частности, были обнаружены сигналы, отвечающие переходам с $\Delta m = 1$ для состояния с полным угловым моментом $J = 2$ в дополнение к сигналам, обычным для триплетного основного состояния кислорода. Таким путем было найдено, что концентрация $O_2(^1\Delta)$ составляет 10% от общей концентрации кислорода в разряде. Этот же метод использовали для обнаружения образования $O_2(^1\Delta)$ в газообразных продуктах разложения аддукта трифенилфосфит — озон ¹¹⁹ и образования $O_2(^1\Delta)$ при переносе энергии от сенсбилизаторов в триплетном состоянии ^{60, 152}.

Метод ЭПР является специфичным для $^1\Delta$ -состояния кислорода, так как $^1\Sigma$ -состояние диамагнитно.

б) Эмиссионная спектроскопия

Оптическое излучение молекул $O_2(^1\Delta)$ и $O_2(^1\Sigma)$ может быть обнаружено в газовой фазе ^{10, 26, 27, 110, 138, 139, 153–157}. При этом единичные молекулярные переходы проявляются при 1270 и 760 нм соответственно (см. уравнение (9)). При высоком давлении кислорода легко обнаруживаются полосы кооперативного, или бимолекулярного, излучения при 634 и 703 нм (см. уравнение (3)) и более слабые полосы при 381 и 478 нм (уравнение (4)).

Важным преимуществом метода эмиссионной спектроскопии является то, что он позволяет обнаруживать и $O_2(^1\Sigma)$ и $O_2(^1\Delta)$ в широком диапазоне давлений, тогда как методом ЭПР можно определять $O_2(^1\Delta)$ лишь при давлениях порядка нескольких мм рт. ст. Чувствительность этого метода можно увеличить при использовании отражательного усилителя для обнаружения излучения ¹⁵⁸.

в) Фотоионизация

Потенциалы ионизации молекул синглетного кислорода в состояниях $^1\Delta$ и $^1\Sigma$ ниже (примерно на 1,0 и 1,6 эв соответственно), чем для основного состояния $^3\Sigma$ (12,5 эв) ¹⁵⁹. На этом основан фотоионизационный метод обнаружения возбужденного кислорода ^{160–163}. Сначала этот метод использовался с монохроматическим возбуждением ^{160–162}; позднее чувствительность метода была значительно улучшена при использовании резонансных линий благородных газов для ионизации молекул возбужденного кислорода ¹⁶³. Линия 1165 Å криптона, например, ионизует только $O_2(^1\Sigma)$, тогда как резонансные линии аргона 1067 и 1048 Å ионизуют и $O_2(^1\Delta)$ и $O_2(^1\Sigma)$, но не ионизуют $O_2(^3\Sigma)$. При использовании этого метода получена ценная информация о константах скорости различных реакций синглетного кислорода в газовой фазе.

Хотя фотоионизационный метод очень чувствителен, его применение ограничено, поскольку он не может быть использован в системах, которые содержат органические молекулы, окислы азота или другие соединения с потенциалами ионизации меньше 11 эв.

г) Калориметрия

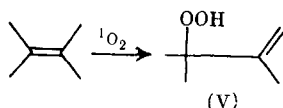
Изотермический калориметрический метод детектирования $O_2(^1\Delta)$ основывается на его эффективной дезактивации на покрытой кобальтом платиновой проволоке^{10, 110, 111, 164}. Нагретая проволока вводится в газовый поток, и концентрация молекул возбужденного кислорода может быть определена по количеству тепла, которое освобождается при дезактивации. В работах^{10, 110} показано, что проволока, покрытая кобальтом, дезактивирует более чем 95% $O_2(^1\Delta)$ в газовом потоке. Неудобством этого метода является тот факт, что он не селективен, так как в выделяющемся тепле может быть вклад и от $O_2(^1\Sigma)$ и от атомов кислорода, и от любых других образований в возбужденном состоянии, которые присутствуют в газе.

2. Методы обнаружения синглетного кислорода в конденсированной фазе.

Влияние растворителя

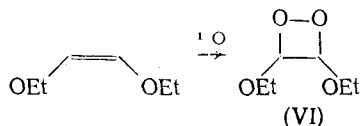
на время жизни синглетного кислорода

Поскольку время жизни синглетного кислорода в конденсированной фазе уменьшается приблизительно на восемь порядков для $O_2(^1\Delta)$ и на десять порядков для $O_2(^1\Sigma)$ по сравнению с временем жизни его в газообразном состоянии (см. табл. 1), большинство используемых для обнаружения синглетного кислорода в газовой фазе методов не годится для определения его в растворе. В этом случае чаще всего используются химические методы, которые, однако, не всегда надежны. Так, реакция ТМЭ с синглетным кислородом приводит к перестроенной аллильной гидроперекиси (V)^{6, 7, 30}:



Часто предполагается, что образование этой гидроперекиси есть признак образования 1O_2 ^{85, 128}. Однако имеются сведения, что такой же аллильный гидроперекисный продукт может быть получен при взаимодействии ТМЭ с кислородом в основном состоянии, протекающем по механизму цепной реакции, включающей в себя свободно-радикальные промежуточные продукты^{120, 165, 166}.

Синглетный кислород реагирует с виниленовыми диэфирами, образуя диоксетаны (VI)¹⁴:



Однако такие же продукты получены в реакциях «несинглетной» оксигенации¹⁶⁷. Дополнительные исследования для исключения других возможных реакций обычно проводятся путем добавления одного или двух тушителей флуоресценции синглетного кислорода, например β -каротина или третичного амина, такого как 1,4-дiazобисцикло[2,2,2]октан, и путем добавления типичного ингибитора свободно-радикального автоокисления — замещенного фенола. Из сравнения двух опытов можно сделать вывод о роли синглетного кислорода.

ТАБЛИЦА 3

Зависимость времени жизни $O_2(^1\Delta)$ от растворителя^{168,169}

Растворитель	Вода	Тяжелая вода	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Циклогексан	Бензол	Ацетон	Хлороформ	Сероуглерод	Четыреххлористый углерод
Время жизни $O_2(^1\Delta)$, мксек	2 ±	20	7	12	17	24	26	60	200	700

ТАБЛИЦА 4

Зависимость времени жизни $O_2(^1\Delta)$ от растворителя¹⁷⁰

Растворитель	n-Бутиловый спирт	трет-Бутиловый спирт	Бензол/метанол (4/1)	Бромбензол/метанол (4/1)	Пиридин	Диксан
Время жизни $O_2(^1\Delta)$, мксек	19±3	34±4	26±5	23±4	33±15	32±10

Из всех изученных типов реакций только 1,4-циклоприсоединение к сопряженным диенам является однозначным тестом на присутствие синглетного кислорода, так как другой реагент не способен дать такой же продукт¹⁶⁵.

Авторы работ^{168, 169} разработали новый метод обнаружения синглетного кислорода в растворе. Идея этого метода возникла при измерении времени жизни синглетного кислорода в растворе с помощью инфракрасной спектроскопии. В противоположность существовавшему до сих пор мнению, авторы обнаружили, что время жизни синглетного кислорода чрезвычайно чувствительно к природе растворителя. В экспериментах^{168, 169} синглетный кислород ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ М) генерировался переносом энергии от триплетов метиленового голубого, которые возбуждались импульсом рубинового лазера. Синглетный кислород затем определяли спектроскопически по его реакции с окрашенным акцептором ДФБФ, в результате которой образовывался бесцветный продукт. Измерение скорости обесцвечивания при двух различных концентрациях акцептора давало значения времени жизни синглетного кислорода и константы скорости реакции. Когда концентрация ДФБФ была достаточно низкая, так что реакция с ДФБФ не являлась главным путем дезактивации $O_2(^1\Delta)$, время жизни синглетного кислорода вычислялось непосредственно.

Полученные авторами^{168, 169} данные показали отсутствие корреляции между временем жизни синглетного кислорода и такими свойствами растворителя, как вязкость и диэлектрическая постоянная (независимо от них в¹⁷⁰ получены такие же выводы). В^{168, 169} также обнаружено, что в D_2O происходит десятикратное возрастание этого времени жизни по сравнению с обычной водой (см. табл. 3).

Позднее другими авторами были получены данные для других растворителей методом флеш-фотолиза (см. табл. 4)¹⁷¹.

Эффект дейтерирования авторы^{168, 169} положили в основу нового метода обнаружения синглетного кислорода в растворе. При контролировании скорости обесцвечивания ДФБФ (10^{-5} М) в смесях H_2O/CH_3OH (1/1) и D_2O/CD_3OD (1/1) в идентичных условиях они наблюдали десятикратное возрастание эффективности фотоокисления в дейтерированном раствори-

теле. Поскольку, как эти авторы показали, константа скорости реакции не зависит от дейтерирования, то здесь имеет место десятикратное возрастание времени жизни синглетного кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kasha, A. U. Khan, *Annals N. Y. Acad. Sci.*, **171**, 5 (1970).
2. Ю. А. Арбузов, *Успехи химии*, **34**, 1332 (1965).
3. В. Я. Шляпиктох, В. Б. Иванов, Там же, **45**, 202 (1976).
4. K. Gollnick, G. O. Schenck, *Pure Appl. Chem.*, **9**, 507 (1964).
5. K. Gollnick, G. O. Schenck, in 1—4 Cycloaddition Reactions, ed. J. Hamer, Acad. Press, N. Y., 1967, p. 255.
6. C. S. Foote, *Science*, **162**, 963 (1968).
7. C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 104 (1968).
8. K. Gollnick, *Adv. Chem. Ser.*, **77**, 78 (1968).
9. K. Gollnick, *Adv. Photochem.*, **6**, 1 (1968).
10. S. J. Arnold, M. Kubo, E. A. Ogryzlo, *Adv. Chem. Ser.*, **77**, 133 (1968).
11. T. Wilson, J. W. Hastings, *Photophysiology*, **5**, 49 (1970).
12. R. P. Wayne, *Adv. Photochem.*, **7**, 311 (1969).
13. M. L. Kaplan, *Chem. Technol.*, **1971**, 621.
14. D. R. Kearns, *Chem. Rev.*, **71**, 395 (1971).
15. W. Adam, *Chemiker-Zeitung*, **99**, 142 (1975).
16. Г. Пиментел, Р. Спратли, Как квантовая механика объясняет химическую связь, «Мир», М., 1973, стр. 115.
17. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, v. 1, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand — Reinhold Co., N. Y., 1950, pp. 217, 320.
18. C. Moureu, C. Dufraisse, P. M. Dean, *Compt. rend.*, **182**, 1584 (1926).
19. H. Kautsky, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 216 (1939).
20. А. Н. Теренин, *Ж. физ. химии*, **18**, 1 (1944).
21. А. Н. Теренин, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **9**, 305 (1945).
22. H. H. Seliger, *Analyt. Biochem.*, **1**, 60 (1960).
23. L. Mallet, *Compt. rend.*, **185**, 352 (1927).
24. A. U. Khan, M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2105 (1963).
25. A. U. Khan, M. Kasha, Там же, **40**, 605 (1964).
26. S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo, H. Witzke, Там же, **40**, 1769 (1964).
27. R. J. Browne, E. A. Ogryzlo, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 117.
28. J. W. Ellis, H. O. Kneser, *Z. Phys.*, **86**, 583 (1933).
29. В. И. Дианов-Клоков, *Оптика и спектроскопия*, **6**, 457 (1959).
30. C. S. Foote, S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3879 (1964).
31. E. J. Corey, W. C. Taylor, Там же, **86**, 3881 (1964).
32. B. Schnuriger, J. Bourdon, *Photochem. Photobiol.*, **8**, 361 (1968).
33. J. Bourdon, B. Schnuriger, in *Physics and Chemistry of the Organic State*, v. 3 ed., D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger, Intersci., N. Y., 1967, p. 59.
34. А. Н. Теренин, *Фотохимия красителей и родственных органических соединений*, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947, гл. 7.
35. G. O. Schenck, *Naturwissenschaften*, **35**, 28 (1948).
36. I. B. Berlman, C. R. Goldschmidt, G. Stein, Y. Tomkiewicz, A. Weinreb, *Chem. Phys. Letters*, **4**, 338 (1969).
37. A. U. Khan, D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3272 (1968).
38. A. M. Trozzolo, S. R. Fahrenholtz, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **171**, 61 (1970).
39. K. Gollnick, T. Franken, G. Schade, G. Dörhöfer, Там же, **171**, 89 (1970).
40. A. U. Khan, D. R. Kearns, *Adv. Chem. Ser.*, **77**, 143 (1968).
41. E. C. Lim, V. L. Kowalski, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1729 (1962).
42. J. Weiss, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 48 (1939).
43. D. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1351, 3885.
44. H. Tsubomura, R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5966 (1960).
45. G. Porter, M. R. Wright, *Discuss. Faraday Soc.*, **27**, 18 (1959).
46. K. Kawaoka, A. U. Khan, D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1842 (1967).
47. G. Porter, P. West, *Proc. Roy. Soc., A*, **279**, 302 (1964).
48. R. B. Cundall, G. B. Evans, E. J. Land, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3982 (1969).
49. A. Gandini, K. O. Kutschke, *Canad. J. Chem.*, **44**, 1720 (1966).
50. T. N. Rao, S. S. Collier, J. G. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1609 (1969).
51. S. Kusuhara, R. Hardwick, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2386 (1964).
52. G. Porter, M. W. Windsor, *Proc. Roy. Soc., A*, **245**, 238 (1958).
53. H. L. J. Backström, K. Sandros, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 823 (1958).
54. E. J. Land, S. Sykes, T. G. Truscott, *Chem. Commun.*, **1970**, 332.
55. B. Stevens, B. E. Algar, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2582, 3468, 3794 (1968); **73**, 1711 (1969).

56. B. A. Baldwin, H. W. Offen, Там же, 49, 2933 (1968).
57. S. Siegel, H. S. Judeikis, Там же, 48, 1613 (1968).
58. G. Shaw, Trans. Faraday Soc., 63, 2181 (1967).
59. G. Meyer, Bull. soc. chim. France, 1970, 702.
60. D. R. Kearns, A. U. Khan, C. K. Duncan, A. H. Maki, J. Am. Chem. Soc., 91, 1039 (1969).
61. G. S. Hammond, P. A. Leermakers, Там же, 84, 207 (1962).
62. K. Yoshihara, D. R. Kearns, J. Chem. Phys., 45, 1991 (1966).
63. P. Pringsheim, Fluorescence and Phosphorescence, Intersci., N. Y., 1949.
64. Th. Forster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1951.
65. I. B. Berlman, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Acad. Press, N. Y., 1965.
66. C. Reid, Quart. Rev. Chem. Soc., 1958, 205.
67. R. S. Becker, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, Wiley, N. Y., 1970.
68. J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley — Intersci., N. Y., 1970.
69. W. R. Ware, S. K. Lee, J. Chem. Phys., 49, 217 (1968).
70. W. R. Ware, P. T. Cunningham, Там же, 37, 583 (1962).
71. W. R. Ware, J. Phys. Chem., 66, 455 (1962).
72. J. T. Dubois, J. Chem. Phys., 25, 178 (1956).
73. B. Stevens, Trans. Faraday Soc., 51, 610 (1955).
74. H. Ishikawa, W. A. Noyes, Jr., J. Chem. Phys., 37, 583 (1962).
75. A. Schmitten, R. Legler, in Luminescence of Organic Compounds, v. 3, Landolt-Börnstein (N. S.), Springer Verlag, Berlin — Wilmersdorf, 1967.
76. E. K. C. Lee, M. W. Schmidt, R. G. Shortridge, G. A. H. Haninger, Jr., J. Phys. Chem., 73, 1805 (1969).
77. C. S. Parmenter, J. D. Rau, J. Chem. Phys., 51, 2242 (1969).
78. A. Morikawa, R. T. Cvetanović, Там же, 52, 3237 (1970).
79. E. C. Blossey, D. C. Neckers, A. L. Thayer, A. P. Schaap, J. Am. Chem. Soc., 95, 5820 (1973).
80. J. R. Williams, G. Orton, L. R. Unger, Tetrahedron Letters, 4603 (1973).
81. R. Nielsson, D. R. Kearns, Photochem. Photobiol., 19, 181 (1974).
82. J. S. Bellin, Photochem. Photobiol., 8, 383 (1968).
83. R. C. Petterson, S. M. Kalbag, C. S. Irving, Ann. N. Y. Acad. Sci., 171, 133 (1970).
84. R. A. Nathan, A. H. Adelman, Chem. Commun., 1974, 674.
85. J. W. Coomber, J. N. Pitts, Environ. Sci., Technol., 1970, 506.
86. J. W. Coomber, D. W. Hebert, W. A. Kummer, D. G. Marsh, J. N. Pitts, 1970, 1141.
87. D. F. Evans, J. Chem. Soc., 1959, 2753.
88. D. F. Evans, Там же, 1960, 1735.
89. D. F. Evans, Proc. Roy. Soc., A, 255, 55 (1960).
90. D. F. Evans, J. Chem. Soc., 1961, 1987.
91. H. Tsubomura, J. Am. Chem. Soc., 82, 40 (1960).
92. H. Tsubomura, R. P. Lang, J. Chem. Phys., 36, 2155 (1962).
93. H. Ishida, H. Takahashi, H. Sato, H. Tsubomura, J. Am. Chem. Soc., 92, 275 (1970).
94. H. В. Шинкаренко, В. Б. Алесковский, Деп. ВИНТИ, № 2777—78 Деп.
95. H. В. Шинкаренко, Канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1974.
96. L. Wallace, D. M. Hunter, J. Geophys. Res., 73, 4813 (1968).
97. C. W. Cho, E. J. Allin, H. L. Welsh, Canad. J. Phys., 41, 1991 (1963).
98. D. Evans, Chem. Commun., 1969, 367.
99. L. T. N. Jones, R. P. Waymer, J. Chem. Phys., 51, 317 (1969).
100. M. Gauthier, D. R. Snelling, Ann. N. Y. Acad. Sci., 171, 220 (1970).
101. R. A. Young, G. Black, J. Chem. Phys., 47, 2311 (1967).
102. T. P. J. Izod, R. P. Wayne, Proc. Roy. Soc., A, 308, 81 (1968).
103. J. F. Noxon, J. Chem. Phys., 52, 1852 (1970).
104. R. H. Kummier, M. H. Bortner, T. Baurer, Environ. Sci. Technol., 3, 248 (1968).
105. D. Biedenapp, E. J. Bair, J. Chem. Phys., 52, 6119 (1970).
106. A. Terenin, Acta Physicochim., 18, 210 (1943).
107. A. U. Khan, M. Kasha, J. Chem. Phys., 39, 2105 (1963); 40, 605 (1964).
108. A. U. Khan, M. Kasha, Nature, 204, 241 (1964).
109. E. McKeown, W. A. Waters, J. Chem. Soc., B, 1966, 1040.
110. S. J. Arnold, R. J. Browne, E. A. Ogryzlo, Photochem. Photobiol., 4, 963 (1965).
111. L. W. Bader, E. A. Ogryzlo, Discuss. Faraday Soc., 37, 461 (1964).
112. E. W. Gray, E. A. Ogryzlo, Chem. Phys. Letters, 3, 658 (1969).
113. C. S. Foote, S. Waxler, W. Ando, R. Higgins, J. Am. Chem. Soc., 90, 975 (1968).
114. R. W. Murray, M. L. Kaplan, Там же, 90, 537 (1968).
115. R. W. Murray, M. L. Kaplan, Там же, 91, 5358 (1969).
116. R. W. Murray, J. W.-P. Lin, M. L. Kaplan, Ann. N. Y. Acad. Sci., 171, 121 (1970).
117. R. W. Murray, M. L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., 90, 4161 (1968).

118. R. W. Murray, W. C. Lumma, J. W.-P. Lin, Там же, 92, 3205 (1970).
119. E. Wasserman, R. W. Murray, M. L. Kaplan, W. A. Yager, Там же, 90, 4160 (1968).
120. P. D. Bartlett, G. D. Mendenhall, Там же, 92, 210 (1970).
121. P. Schaap, 160-th National Meeting of the American Chemical Society, Papers, Chicago, 1970, Abstract ORG № 141.
122. M. E. Brannan, Chem. Commun., 1970, 956.
123. A. P. Schaap, A. L. Thayer, G. R. Faler, K. Goda, T. Kimura, J. Am. Chem. Soc., 96, 4025 (1974).
124. W. Bergmann, M. J. McLean, Chem. Rev., 28, 367 (1941).
125. D. R. Kearns, A. U. Khan, Photochem. Photobiol., 10, 193 (1969).
126. H. H. Wasserman, J. R. Schejler, J. Am. Chem. Soc., 89, 3073 (1967).
127. S. R. Abbott, S. Ness, D. M. Hercules, Там же, 92, 1128 (1970).
128. A. U. Khan, Science, 168, 476 (1970).
129. R. Nielsson, D. R. Kearns, J. Phys. Chem., 78, 1681 (1974).
130. N. J. Turro, V. Ramamurthy, Kou-Chang Liu, A. Krebs, R. Kemper, J. Am. Chem. Soc., 98, 6758 (1976).
131. R. P. Steer, K. R. Darnall, J. N. Pitts, Tetrahedron Letters, 1969, 3765.
132. J. P. Collman, Acc. Chem. Res., 1, 136 (1968).
133. L. Vaska, Science, 140, 809 (1963).
134. J. F. Drake, R. J. P. Williams, Nature, 182, 1084 (1958).
135. A. L. Crumbliss, F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., 92, 55 (1970).
136. D. F. Evans, R. E. Richards, J. Chem. Soc., 1952, 3295.
137. L. D. Possani, R. Banerjee, C. Balny, P. Douzou, Nature, 226, 861 (1970).
138. J. F. Noxon, Canad. J. Phys., 39, 1110 (1961).
139. S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo, Там же, 45, 2053 (1967).
140. K. Furukawa, E. W. Gray, E. A. Ogryzlo, Ann. N. Y. Acad. Sci., 171, 175 (1970).
141. R. P. Wayne, Adv. Photochem., 7, 400 (1969).
142. S. N. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys., 25, 601 (1956).
143. R. A. Young, G. T. Black, Там же, 44, 3741 (1966).
144. L. Elias, E. A. Ogryzlo, H. I. Schiff, Canad. J. Chem., 37, 1680 (1959).
145. R. E. March, S. G. Furnival, H. I. Schiff, Photochem. Photobiol., 4, 971 (1965).
146. A. U. Khan, Chem. Phys. Letters, 4, 567 (1970).
147. G. Mannella, P. Harteck, J. Chem. Phys., 34, 2177 (1961).
148. B. McCarroll, Там же, 50, 4758 (1969).
149. Ю. Н. Рудов, А. А. Кадушин, С. З. Рогинский, ДАН СССР, 171, 905 (1966).
150. A. M. Falick, B. H. Mahan, K. J. Meyer, J. Chem. Phys., 42, 1837 (1965).
151. A. M. Falick, B. H. Mahan, Там же, 47, 4778 (1967).
152. E. Wasserman, V. J. Kuck, W. M. Delevan, W. A. Yager, J. Am. Chem. Soc., 91, 1040 (1969).
153. S. J. Arnold, N. Finlanson, E. A. Ogryzlo, J. Chem. Phys., 44, 2529 (1966).
154. S. H. Whitlow, F. D. Findlay, Canad. J. Chem., 45, 2087 (1967).
155. D. R. Snelling, Chem. Phys. Letters, 2, 346 (1968).
156. M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, R. P. Wayne, Nature, 199, 1057 (1963).
157. M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, R. P. Wayne, Photochem. Photobiol., 4, 957 (1965).
158. S. Ness, D. M. Hercules, Anal. Chem., 41, 1467 (1969).
159. Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, 1953, p. 2340.
160. R. B. Cairns, J. A. R. Samson, Phys. Rev., 139, A, 1403 (1965).
161. R. J. McNeal, G. R. Cook, J. Chem. Phys., 45, 3469 (1966).
162. R. J. McNeal, G. R. Cook, Там же, 47, 5385 (1967).
163. I. D. Clark, R. P. Wayne, Molec. Phys., 18, 523 (1970).
164. G. J. Hoytink, Там же, 3, 67 (1960).
165. P. D. Bartlett, G. D. Mendenhall, A. P. Schaap, Ann. N. Y. Acad. Sci., 171, 79 (1970).
166. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 45, 798 (1967).
167. A. P. Schaap, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 92, 6055 (1970).
168. P. B. Merkel, D. R. Kearns, Там же, 94, 1029 (1972).
169. P. B. Merkel, R. Nielsson, D. R. Kearns, Там же, 94, 1030 (1972).
170. C. S. Foote, R. W. Denny, Там же, 93, 5162, 5168 (1971).
171. R. H. Young, D. Brewer, R. A. Keller, Там же, 95, 375 (1973).