

УДК 546.21 : 541.515

**СИНГЛЕТНЫЙ КИСЛОРОД,  
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБНАРУЖЕНИЯ**

***H. В. Шинкаренко, В. Б. Алексковский***

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 деструкции органических материалов светом и кислородом, участвует в жизненных процессах растений и животных, является одной из причин заболевания 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 доклада<sup>1</sup>, 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. Арбузов<sup>2</sup> в обзоре о реакциях окисления органических соединений коснулся участия в них синглетного кислорода; недавно<sup>3</sup> опубликована обзорная статья<sup>3</sup> о тушении синглетного кислорода в связи с проблемой повышения стойкости органических соединений к фотокислению. В зарубежной литературе имеется ряд обзоров, в которых обсуждаются различные аспекты проблемы синглетного молекулярного кислорода<sup>4, 4-15</sup>. 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<sup>13, 16</sup>, 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 MO:  $\sigma(2p_x)$ ,  $\pi(2p_y)$  и  $\pi(2p_z)$ . Оставшаяся пара электронов может разместиться либо на одной из  $\pi^*$ -орбиталей (при этом электроны должны иметь противоположные спины), либо на двух MO:  $\pi^*(2p_y)$  и  $\pi^*(2p_z)$ , если их спины параллельны. Второй вариант энергетически более выгоден, поскольку между двумя электронами на одной и той же орбиталях 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).

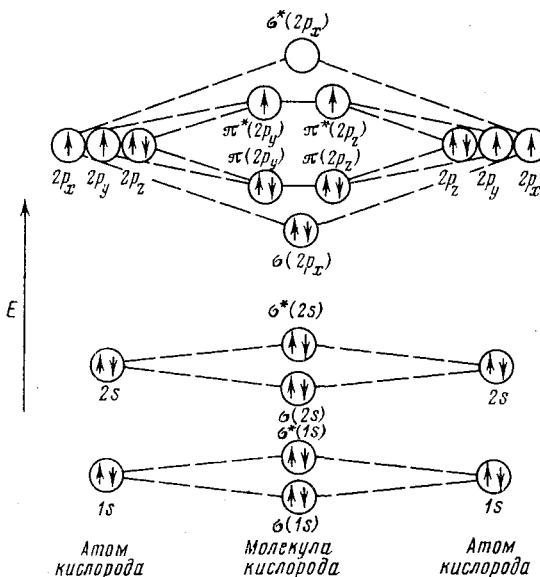


Рис. 1. Нормальный, или триплетный  $O_2$  ( ${}^3\Sigma_g^-$ )

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 спектроскопии<sup>17</sup>. 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 состояния<sup>17</sup> и имеет электронную конфигурацию, изображенную на рис. 3; оно обозначается символом  ${}^1\Sigma$ . В отличие от состояния  ${}^3\Sigma$  два последних электрона на  $\pi^*$ -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-

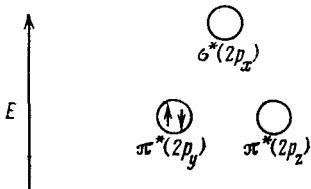
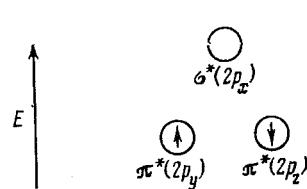
ТАБЛИЦА 1

Наинизшие электронные состояния молекулы кислорода и их свойства<sup>1</sup>

Электронное состояние	Время жизни, сек		Относительная энергия, ккал/моль	Положение 0,0-полосы, $\lambda$ нм	Равновесное межъядерное расстояние, $\text{\AA}$
	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
$^3\Sigma_g^-$	$\infty$	$\infty$	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 флуоресцировать<sup>18</sup>. Очевидна формальная аналогия между этим типом реакции и обратимым связыванием кислорода с гемоглобином.

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

Рис. 2. Синглетный  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ )Рис. 3. Синглетный  $\text{O}_2$  ( $^1\Sigma_g^+$ )

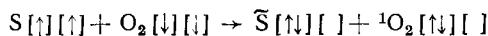
ного состояния в одно из возбужденных синглетных состояний  $^1\Delta$  или  $^1\Sigma$ . Образовавшийся синглетный кислород затем атаковал субстрат, давая соответствующий продукт окисления<sup>19</sup>. Таким образом, механизм Каутского можно представить следующим образом:



Непосредственный перенос энергии от сенсибилизующего 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 состояния<sup>14</sup>.

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

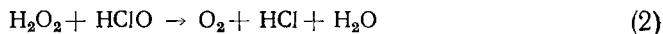
дующей схемой<sup>20, 21, 106</sup>:



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 Селигер<sup>22</sup> обнаружил красную люминесцентную вспышку при смешении  $H_2O_2$  и  $HClO$ . Он сообщил, что спектр этого излучения, которое впервые наблюдал еще 33 года назад Малет<sup>23</sup>, состоит из довольно узкой полосы при 634 нм.

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



Поэтому авторы<sup>24, 25</sup> приписали это излучение возбужденному состоянию молекулярного кислорода. Хотя в<sup>26</sup> 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.

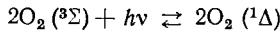
В<sup>26</sup> наблюдали такие же две полосы в излучении от потока газообразного кислорода после того, как он был подвергнут электрическому разряду. В этой работе была вновь исследована хемилюминесценция системы  $H_2O_2-HClO$  и записаны не только полосы при 634 и 703 нм, но и слабая полоса при 762 нм, соответствующая переходу  $O_2({}^1\Sigma) \rightarrow O_2({}^3\Sigma)$ , и сильная полоса при 1270 нм, соответствующая переходу  $O_2({}^1\Delta) \rightarrow O_2({}^3\Sigma)$ <sup>27</sup>. Очевидно, что полосы при 634 и 703 нм должны иметь одинаковое происхождение и в люминесценции раствора, и в газовом разряде.

Авторы работ<sup>10, 26</sup> 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:



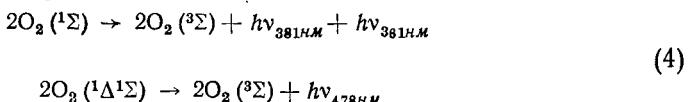
При этом переходе обеих молекул продукта в основное колебательное состояние соответствует излучение при 634 нм; если одна из молекул продукта окажется на первом колебательном уровне, то излучение будет наблюдаться при 703 нм.

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<sup>28, 29</sup>:



Таким образом, эти более ранние наблюдения хорошо согласуются с гипотезой авторов<sup>26</sup>. Полоса при 634 нм удобна для контроля 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<sup>10, 26</sup>:

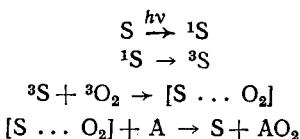


Считается, что все эти димеры представляют собой просто комплексы столкновения.

Таким образом, синглетный кислород был открыт заново в реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$  с  $\text{HClO}$  и в электрическом разряде в потоке кислорода. Затем обнаружили<sup>30</sup>, что подверженные воздействию системы  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{NaOCl}$  субстраты превращаются в продукты окисления, идентичные с продуктами, полученными при сенсибилизованном окислении таких же акцепторов. В<sup>31</sup> показано, что генерированные в электрическом разряде перед пропусканием кислорода в раствор субстрата возбужденные молекулы кислорода реагируют с различными замещенными антраценами и олефинами; продукты окисления идентичны продуктам сенсибилизированного фотоокисления этих же самых акцепторов. На основании этих сравнений сделали вывод, что синглетный кислород является реакционноспособным промежуточным продуктом в реакциях сенсибилизированного фотоокисления, как и предполагал Каутский.

Позднее был осуществлен вариант опыта Каутского с системой, где сенсибилизатор и акцептор кислорода были расположены на противоположных сторонах стеаратной пленки<sup>32, 33</sup>. Хотя молекулы сенсибилизатора были расположены на расстоянии 500 Å от акцептора, наблюдалось значительное фотосенсибилизованное 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<sup>20, 34</sup>, а позже Шенк<sup>35</sup> предложили следующую схему для реакций сенсибилизированного красителем фотоокисления.

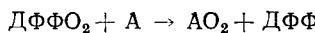


где метастабильный комплекс  $[\text{S} \dots \text{O}_2]$ , названный ими мольюксидом, является реакционноспособным промежуточным продуктом, который переносит кислород на акцептор А.

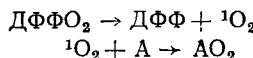
Когда было показано, что активным промежуточным продуктом во многих реакциях сенсибилизированного фотоокисления является синглетный кислород<sup>30, 31</sup>, интерес к механизму Теренина — Шенка ослаб; однако еще не было доказано, что долгоживущий мольюксидный комплекс не является предшественником образования 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  $\text{N}_2$ -лазера<sup>36</sup>. При высокой интенсивности облучения на каждую молекулу кислорода производится 200 возбужденных пиреновых эксимеров, причем было обнаружено, что тушение флуоресценции сравнимо ( $\sim 91\%$ ) с тушением, наблюденным при гораздо более низкоинтенсивном освещении (93%). Чтобы объяснить этот эффект, необходимо допустить, что каждая молекула  $\text{O}_2$  должна быть настолько свободной, чтобы она могла тушить  $\sim 100$ —200 пиреновых

молекул, так что время жизни каждого комплекса пирен — кислород должно быть менее, чем  $2 \times 10^{-10}$  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  $2 \times 10^{-10}$  сек.

Теоретическое изучение энергий различных состояний комплекса ( $S \dots O_2$ )<sup>14, 37</sup> показало, что, хотя и обнаруживается небольшой минимум ( $\lesssim 300 \text{ см}^{-1}$ ) 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 мольоксид является слишком коротковивущим для того, чтобы быть промежуточным образованием, переносящим кислород в реакциях сенсибилизированного фотоокисления. Еще одно доказательство несостоятельности гипотезы о мольоксидах приведено в<sup>38</sup>, где определяли кинетику разложения эндоперекиси дифенилфурана, чтобы выяснить, идет ли перенос кислорода на другие акцепторы кислорода A посредством бимолекулярной реакции



или с участием молекул синглетного кислорода:



Здесь ДФФО<sub>2</sub> — молекула эндоперекиси дифенилфурана, A — молекула акцептора кислорода (тетраметилэтилена, циклогексадиена-1,3 или рубрена), ДФФ — молекула дифенилфурана. Полученные результаты убедительно свидетельствовали в пользу второго механизма, т. е. механизма синглетного кислорода.

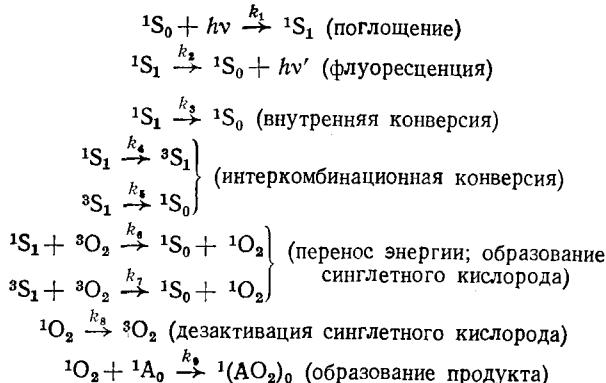
## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

Методы получения синглетного кислорода делятся на физические и химические. Физическими методами preparativeного 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

#### a) Фотосенсибилизация

Фотосенсибилизованное окисление происходит согласно следующей схеме<sup>39</sup>:



Здесь  $^1S_0$ ,  $^1S_1$  и  $^3S$  — синглетное основное, синглетное возбужденное и триплетное возбужденное состояния сенсибилизатора S,  $^1\Lambda_0$  и  $^1(AO_2)_0$  — синглетное основное состояние органического субстрата A и продукта AO<sub>2</sub>;  $^3O_2$  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 сенсибилизованного красителями фотоокисления, состоит в том, что молекулы синглетного кислорода могут быть получены с помощью переноса энергии от молекул сенсибилизатора в возбужденном триплетном и синглетном состояниях<sup>6-9</sup>. Что касается механизма процесса переноса энергии, предполагается, что здесь включается промежуточное образо-

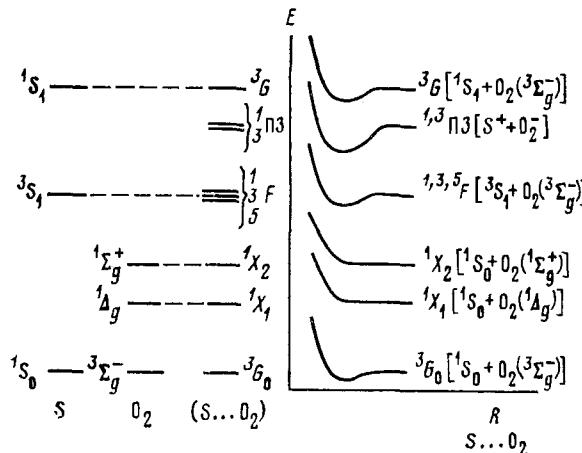
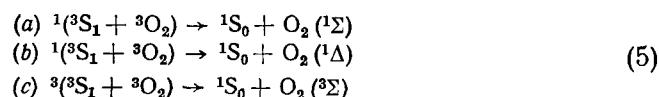


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней и кривых потенциальной энергии для сенсибилизатора, кислорода и контактной пары сенсибилизатор — кислород

вание контактной пары сенсибилизатор — кислород (рис. 4)<sup>14, 39, 40</sup>. 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...O<sub>2</sub> будет триплетным<sup>40</sup>. При возбуждении S либо O<sub>2</sub> может быть образован ряд возбужденных состояний комплекса; эти различные возможности показаны на рис. 4. В добавление к этим состояниям комплекса имеются также состояния с переносом заряда (ПЗ), образованные при переносе электрона от S к O<sub>2</sub>. Для комплекса бензол — O<sub>2</sub>, например, это состояние с переносом заряда лежит примерно на 100 ккал/моль выше основного состояния<sup>41</sup>. Низшее возбужденное состояние контактной пары — это  $^1, 3, 5 F$ -состояние, которое может обладать способностью переносить кислород<sup>4</sup> 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<sup>19, 42, 43</sup>. Авторы работы<sup>14</sup>, анализируя представленную на рис. 4 диаграмму энергетических уровней, рассматривают следующие процессы, которые могут включаться в тушение молекул в триплетном состоянии:



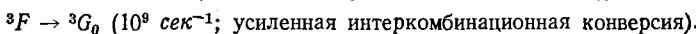
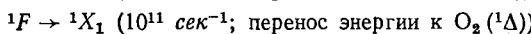
Первые два механизма впервые предложены Каутским (см. (1)); третий процесс — это усиление интеркомбинационного перехода в молекуле S, обусловленного взаимодействием с парамагнитной молекулой кислорода. Хотя такой переход в принципе может быть облегчен за счет неоднородного магнитного поля парамагнитной молекулы кислорода<sup>43</sup>, однако<sup>44</sup> показано, что это поле имеет пренебрежимо малое значение. Кроме того, было при исследованиях тушения молекул в триплетном состоянии парамагнитными ионами показано<sup>45</sup>, что не имеется корреляции между эффективностью тушения и магнитным моментом парамагнитных ионов.

Другой механизм, предложенный Вейсом<sup>42</sup>, состоит в тушении путем переноса электрона к кислороду. В большинстве случаев этот механизм исключается на основании энергетических рассмотрений (см. рис. 4), хотя для молекул с особо низкими потенциалами ионизации (амины) в полярном растворителе этот механизм весьма вероятен<sup>44</sup>.

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 фотоокислительную, действительное тушение триплетных молекул происходит без этой реакции<sup>44</sup>.

Результаты расчетов, проведенных в<sup>46</sup> для контактной пары ароматический углеводород — кислород с межмолекулярным расстоянием  $\sim 4 \text{ \AA}$ , ясно показывают, что перенос энергии к триплетному кислороду, приводящий к образованию  $O_2(^1\Sigma)$  или  $O_2(^1\Delta)$  (см. (5), *a* и *b*), должен быть значительно более эффективным (в 100—1000 раз), чем тушение в основное состояние без переноса энергии (см. (5), *c*). 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.

В<sup>40</sup> 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 паровой<sup>47—50</sup>, жидкой<sup>51—54</sup> и твердой фазах<sup>32, 55—59</sup>. Доказательство того, что перенос энергии к кислороду является основным механизмом тушения кислородом триплетных молекул, получено также методом ЭПР; показано<sup>60</sup>, что квантовый выход образования синглэтного кислорода (пропорциональный числу образованных триплетных молекул нафталина) равен  $\sim 1$ .

Поскольку  $^1O_2(^1\Sigma)$  обладает энергией возбуждения 37,7 ккал/моль, он может быть произведен сенсибилизаторами, имеющими энергию триплетного возбужденного уровня 37,7 ккал/моль, тогда как  $^1O_2(^1\Delta)$  может быть образован переносом энергии от всех сенсибилизаторов с энергией  $> 22,6 \text{ ккал/моль}$ . В<sup>40</sup> исследовано изменение в соотношении  $O_2(^1\Sigma)/O_2(^1\Delta)$  в зависимости от энергии триплетного состояния сенсибилизатора. Расчеты показывают, что тушение молекул с высокой энергией триплетного состояния ( $E_t > 50 \text{ ккал}$ ) производят в  $\sim 10$  раз больше  $O_2(^1\Sigma)$ , чем  $O_2(^1\Delta)$ . 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 сенсибилизатора ( $50 > E_T > 37$  ккал) отношение  $O_2({}^1\Sigma)/O_2({}^1\Delta)$  плавно уменьшается до нуля (рис. 5)<sup>14</sup>.

Авторы<sup>39</sup> провели исследование природы триплетных состояний различных сенсибилизаторов (красителей, ароматических углеводородов и карбонильных соединений). При электронном возбуждении ароматические углеводороды и красители дают  ${}^3(\pi, \pi^*)$ -триплеты, тогда как карбонильные соединения (кроме нафтилфенилкетонов<sup>61</sup> и флуоренона<sup>62</sup>) дают  ${}^3(\pi, \pi^*)$ -триплеты. Как видно из данных, представленных в табл. 2, энергии триплетных состояний изученных сенсибилизаторов меняются в пределах 30—85 ккал/моль.

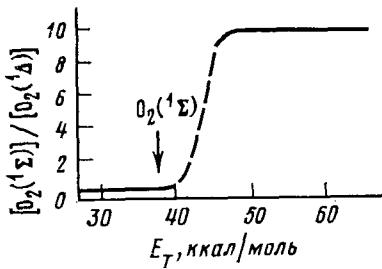
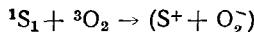


Рис. 5. Изменение отношения  $O_2({}^1\Sigma)/O_2({}^1\Delta)$  в зависимости от энергии триплетного состояния сенсибилизатора

#### Тушение кислородом синглетных состояний (тушение флуоресценции).

Давно было известно, что кислород эффективно тушит флуоресценцию многих органических молекул<sup>63—68</sup>, но механизм этого тушения оставался довольно долго неизвестным. Используя

диаграмму энергетических уровней для контактной пары сенсибилизатор — кислород (рис. 4) и проведя соответствующие теоретические исследования, авторы работы<sup>14</sup> 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 средство, чем кислород, в ~100 раз лучше кислорода тушит синглетные состояния гексафторацетона<sup>69</sup>.

Тушение кислородом флуоресценции ароматических углеводородов и в растворе, и в паровой фазе является диффузионно-контролируемым<sup>69—78</sup>.

*Генерация синглетного кислорода сенсибилизаторами на твердой подложке.* В<sup>79</sup> сообщается о новом способе фотоокисления, при котором генерация синглетного кислорода происходит с помощью фотосенсибилизатора, связанного с нерастворимой полимерной подложкой. Сенсибилизатор бенгальская роза был прикреплен к хлорметилированному полистиролу с помощью карбоксилатных и (или) фенолятных связей. Суспензия из покрытых сенсибилизатором 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 сенсибилизатор фильтрацией, а растворитель — упариванием. На основании проведенных экспериментов авторы<sup>79</sup> заключают, что свободный синглетный кислород эффективно образуется при переносе энергии от системы полимер — бенгальская роза к кислороду. Обычные проблемы фотосенсибилизированного окисления, т. е. растворимость сенсибилизатора, его удаление, обесцвечивание, регенерация и т. д., исключаются.

ТАБЛИЦА 2

Энергии низших триплетных состояний некоторых фотосенсибилизаторов<sup>39</sup>

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	Тетрахлорфлуоресцен	42,2—44,1
Бензальдегид	72,0	Тетрахлорэозин (флоксин)	39,5—42,2
Бензол	84,5	Тетраилен	29,4
Бензофенон	68,5	Тиоксантон	65,5
1-Бромнафталин	59,0	Трифенилен	66,6
Дифенил	65,7	Фенантрен	62,2
Карбазол	70,1	Флавон	62,0
Ксантон	74,2	Флуорен	67,6
Метиленовый голубой	34	Флуоренон	53,3
Нафталин	60,9	Флуоресцен	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, флуоресцен, 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 ионообменные смолы, образующие сильно связанные комплексы с ионными сенсибилизаторами<sup>80</sup>. 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 работы<sup>81</sup> 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.

Сообщают<sup>82</sup>, 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 кислорода<sup>83</sup>. 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 авторы<sup>83</sup> отмечают, что воспроизводимость результатов этого метода генерации синглетного кислорода не слишком высока.

*Фотосенсибилизованная генерация синглетного кислорода при использовании ближнего инфракрасного излучения.* Генерирование  ${}^1\text{O}_2$  при облучении ближним инфракрасным светом ( $\lambda < 0,9 \text{ мк}$ ) с помощью ксеноновой лампы впервые осуществлено в работе<sup>84</sup>. Были использованы следующие сенсибилизаторы: иодистый 1,1'-диэтил-2,2'-трикарбоцианин, ксеноцианин, иодистый 3,3'-диэтил-9,11,15,17-дineопентилентиапента-карбоцианин. 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. Контроль за ходом реакции проводили путем наблюдения за интенсивностью полос поглощения 9,10-диметилантрацена при 245 и 265 нм, которые отсутствуют у эндоперекиси.

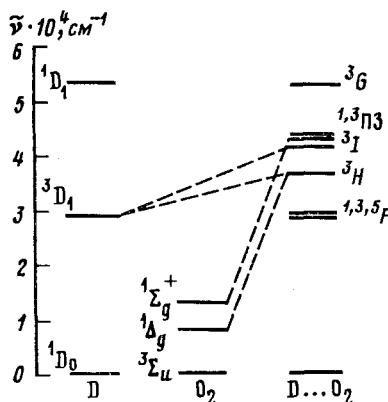


Рис. 6. Диаграмма энергетических уровней для донора, кислорода и их 1:1 контактной пары

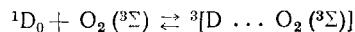
б) Образование синглетного кислорода через комплексы с переносом заряда

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

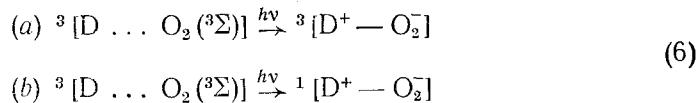
Обратимое поглощение олефинов и ароматических углеводородов в УФ-области, обусловленное кислородом, в жидкой и газовой фазах наблюдалось

в работах<sup>43, 44, 87—93</sup> и др., а также детально исследовано в<sup>94, 95</sup> (подробную библиографию по этому эффекту см. в<sup>95</sup>). На основании этих исследований можно с уверенностью утверждать, что любое соединение, которое может быть донором электронов по отношению к кислороду (арomaticеские 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-тройчатым 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 характер<sup>86</sup>:



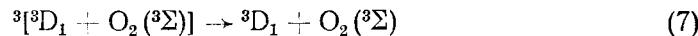
Этот комплекс может поглощать свет. При этом происходит перенос электрона к акцептору (кислороду), в результате чего образуется комплекс с переносом заряда, который может быть либо в триплетном, либо в синглетном состояниях, так как и  $D^+$ , и  $O_2^-$  находятся в дублетных состояниях:



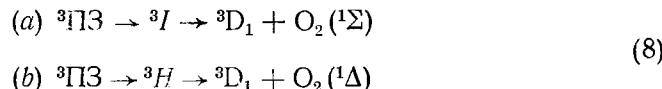
В реакции (6а) и основное состояние, и состояние ПЗ являются триплетными, что делает переход разрешенным по закону сохранения спинов.

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  $^1\Sigma$ -состоянии, 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  $^3\text{ПЗ}$ , заимствуя таким образом энергию у ПЗ-перехода и приводя к усиленному  $S \rightarrow T$ -поглощению. Показано<sup>84</sup>, 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  $^3\text{ПЗ}$ -состояния. Если этот путь внутренней конверсии энергии от  $^3G$ - к  $^3F$ - через  $^3\text{ПЗ}$ -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  $^3\text{ПЗ}$  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.

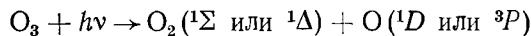
Предполагается<sup>86</sup>, что этот механизм образования синглетного кислорода имеет большое значение в химии загрязненной городской атмосферы.

в) Непосредственное оптическое возбуждение

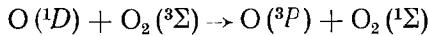
Жидкий кислород (и газообразный кислород под высоким давлением) имеет в УФ-, видимой и ИК-областях спектра (см. выше) ряд полос поглощения, соответствующих различным переходам<sup>96, 97</sup>. Длина волны Не—Не-лазера (623,8 нм) почти точно совпадает с полосой поглощения, связанной с переходом  $2O_2(^3\Sigma)\rightarrow 2O_2(^1\Delta)$  и в<sup>98</sup> было обнаружено, что облучение раствора 9,10-диметилантрацена под высоким давлением кислорода светом от Не—Не-лазера ведет к фотоокислению антрацена (в отсутствие сенсибилизатора). Квантовый выход фотоокисления был равен только 0,13, однако при использовании более реакционноспособного акцептора синглетного кислорода — 1,3-дифенилизобензофурана (ДФБФ) квантовый выход составлял уже ~0,6. Используя ряд различных источников света, автор<sup>98</sup> получил приблизительный «спектр действия» света разной длины волн 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 газофазной системе<sup>99–104</sup>:



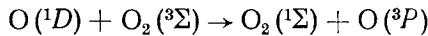
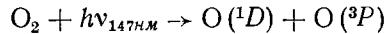
Из энергетического рассмотрения могут быть установлены предельные длины волн, необходимые для непосредственного получения  $O_2(^1\Sigma)$  и  $O_2(^1\Delta)$  при фотолизе озона. Фотолиз озона при  $\lambda=253,7$  нм в принципе мог бы давать либо  $O_2(^1\Sigma)$ , либо  $O_2(^1\Delta)$  плюс атом кислорода в возбужденном  $^1D$ -состоянии, но на опыте получается только  $O_2(^1\Delta)$ <sup>100</sup>. 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<sup>99, 101, 102, 105</sup>:



Протекающие также в этой системе реакции



являются лишь второстепенными источниками  $O_2(^1\Delta)$  и  $O_2(^1\Sigma)$ <sup>100</sup>. Показано<sup>14</sup>, что  $O_2(^1\Sigma)$  может быть получен также путем фотолиза молекулярного кислорода по следующей схеме<sup>14</sup>:

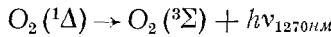
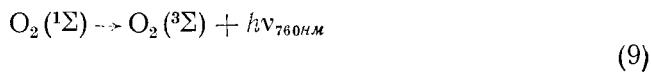


## 2. Химические источники синглетного кислорода

а) Разложение перекиси водорода

Разложение перекиси водорода по уравнению (2) было использовано для первого определенного доказательства участия синглетного кислорода в реакциях сенсибилизованного фотоокисления<sup>30, 107–109</sup>.

В отсутствие органических субстратов полученный синглетный кислород дезактивируется с хемилюминесценцией до триплетного кислорода<sup>107</sup>. 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<sup>24, 25, 107, 108, 116–112</sup>. Хемилюминесценция обусловлена двойными молекулярными переходами (см. уравнения (3) и (4)) и единичными молекулярными переходами:

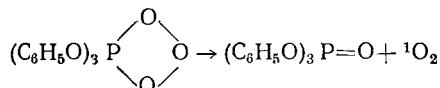


Изучение хемилюминесценции<sup>24, 25, 107, 110</sup> дало также некоторые другие интересные результаты. Прежде всего, тот факт, что самая сильная полоса в спектре хемилюминесценции (703,2 нм) возникает от кооперативного перехода, включающего пару молекул  $\text{O}_2(^1\Delta)$ , показал, что при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 пузырьках<sup>108</sup>, 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 растворителя<sup>113</sup>. 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%<sup>113</sup>. Причина этого эффекта еще не установлена. Поскольку для фотосенсибилизованной оксигенации не характерна такая зависимость от растворителя, то, следовательно, растворитель влияет на процесс образования синглетного кислорода, а не на его реакции<sup>7</sup>.

### б) Разложение озонидов

Одним из самых удобных методов химической генерации синглетного кислорода является разложение аддукта трифенилфосфитозон, приготовленного при  $-70^\circ\text{C}$ . При нагревании выше  $-35^\circ$  они дают синглетный молекулярный кислород по реакции<sup>114–118</sup>:



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 работе<sup>119</sup> 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 раствора<sup>119</sup>. Однако в<sup>120</sup> показано, что здесь могут иметь место усложняющие побочные реакции. Оказалось, что тетраметилэтилен (ТМЭ) реагирует с трифенилфосфитозоном

при  $-60^\circ$ , 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 сенсибилизованного окисления справедливо обратное.

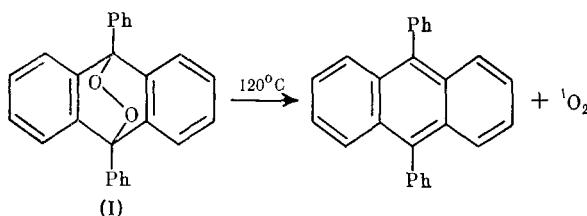
На основании работы<sup>120</sup> был сделан вывод, что имеется второй механизм прямого перехода  $O_2$  от трифенилfosфитозона, этот механизм приводит к таким же продуктам, как и свободный синглетный кислород, но имеет очень разную избирательность по отношению к различным типам субстратов. Аналогичные исследования проведены и для других олефинов, и также был обнаружен прямой переход  $O_2$  от аддукта к акцептору<sup>121</sup>. В этом отношении исследованные озониды очень похожи на моль-оксиды Теренина и Шенка<sup>14, 20, 34, 35</sup>.

Подобными источниками синглетного кислорода являются озониды 4-этил-2,6,7-триокса-1-фосфабицикло [2, 2, 2] октана<sup>122</sup> и 1-фосфа-2,8,9-триоксадамантана<sup>123</sup>, которые генерируют синглетный кислород при несколько более высоких температурах, что удобнее.

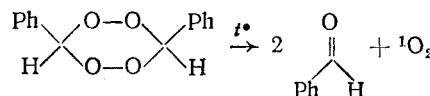
### в) Разложение эндоперекисей

Различные ароматические углеводороды, особенно линейные поли-алены, вступают с кислородом в реакции сенсибилизированного фотоокисления; при этом образуются эндоперекиси, которые при нагревании диссоциируют и регенерируют до исходного углеводорода и свободного молекулярного кислорода<sup>9, 124</sup>. Теоретическое рассмотрение приводит к выводу, что регенерированный при разложении эндоперекисей кислород может быть образован в возбужденном синглетном состоянии<sup>125</sup>.

Авторы работы<sup>126</sup> 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.



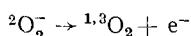
Подобным же образом 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетроксан (II) при нагревании генерирует синглетный кислород<sup>127</sup>:



### 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

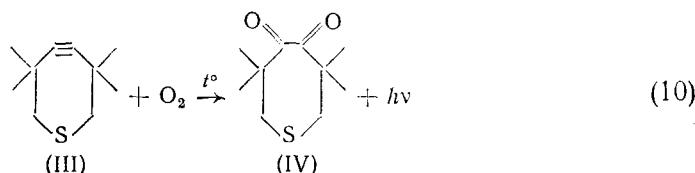
синглетный возбужденный кислород <sup>14</sup>:



В <sup>128</sup> обнаружено, что при добавлении различных флуоресцентных красителей к насыщенному раствору перекиси калия в диметилсульфоксида наблюдаются признаки сенсибилизированной флуоресценции. Автор <sup>128</sup> рассматривал это как доказательство образования синглетного кислорода в данной системе, хотя не исключал и другие механизмы хемилюминесценции. Однако позже его выводы были подвергнуты сомнению <sup>129</sup>.

#### д) Термическое получение синглетного кислорода

Авторы работы <sup>130</sup> сообщили о том, что при нагревании (~90°) семичленного ацетиленового соединения 3,3,6,6-тетраметил-1-тиа-4-циклогептина (III) в темноте в присутствии атмосферного кислорода происходит образование диона (IV), сопровождающееся хемилюминесценцией (уравнение (10))

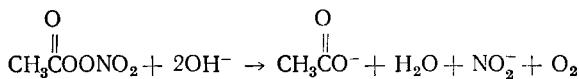


Такой же продукт получается при реакции соединения (III) с синглетным кислородом. Поскольку кислород воздуха является триплетным, значит на какой-то стадии реакции (10) должна иметь место интеркомбинационная конверсия. Авторы <sup>130</sup> заключают, что в течение реакции образуется реакционноспособный промежуточный продукт, который вероятно представляет собой ионный аддукт ацетилен — кислород. По их мнению, тройная связь ацетиленов в этом аддукте увеличивает вероятность того, что оба спаренных электрона в молекуле кислорода будут находиться в одном и том же атоме кислорода; следовательно, увеличивается вероятность образования синглетного кислорода путем спаривания этих электронов.

Свободный синглетный кислород будет генерироваться при разложении промежуточного комплекса ацетилен — кислород. При этом исходный материал будет регенерироваться; следовательно, этот процесс представляет собой каталитическую термическую генерацию синглетного кислорода из триплетного. Такой процесс может иметь большое значение в биологических системах.

#### е) Другие химические источники синглетного кислорода

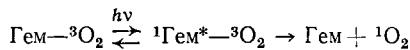
Нитрат пероксиацетила (ПАН), являющийся компонентом дыма, легко разлагается в присутствии основания <sup>14</sup>:



Авторы работы <sup>131</sup> исследовали эту реакцию и обнаружили, что при разложении ПАН появляется слабое излучение при 1270 нм, обусловленное переходом  $\text{O}_2({}^1\Delta) \rightarrow \text{O}_2({}^3\Sigma)$ . Они предположили, что способность ПАН генерировать синглетный кислород связана с его высокой реакционной способностью в химических и биологических системах.

Некоторые другие соединения также могут быть интересными в отношении генерации синглетного кислорода. Это мономерные аддукты

кислорода с различными переходными металлами<sup>132–135</sup> и клатратные соединения кислорода<sup>136</sup>. Есть сведения, что даже в оксигемоглобине на свету образуется синглетный кислород путем фотосенсибилизации гемом<sup>137</sup>:

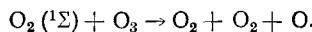


Хотя гем не флуоресцирует и, таким образом, не может сенсибилизовать образование  ${}^1\text{O}_2$  обычным образом, но близкое его расположение к атому кислорода в молекуле оксигемоглобина может некоторым образом компенсировать короткое время жизни возбужденного состояния<sup>137</sup>.

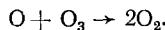
### 3. Электрический разряд

В этом физическом методе генерации синглетного кислорода, открытом Ноксоном<sup>138</sup> и развитом в работах<sup>111, 139, 140</sup> и<sup>12</sup>, безэлектродный микроволновый или радиочастотный разряд в потоке кислорода в разрядной трубке генерирует ~10%  $\text{O}_2({}^1\Delta)$ . В<sup>142</sup> 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 разряде<sup>143</sup>, 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 наблюдения<sup>144</sup>.

Другим образующимся в разряде компонентом является озон, который может реагировать с  $\text{O}_2({}^1\Sigma)$  по уравнению<sup>145</sup>:



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 системы<sup>140</sup>.

### 4. Лампы накаливания как источник синглетного кислорода

В работе<sup>146</sup> 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 одновременным переходам кислородных пар. Предполагается, что возбужденные молекулы кислорода образуются на поверхности вольфрама, а затем покидают ее<sup>147</sup>.

Спектроскопические наблюдения<sup>146</sup> наводят на мысль<sup>14</sup>, что слабая люминесценция в области 520–620 нм, наблюдавшаяся при хемосорбции кислорода на чистых вольфрамовых поверхностях<sup>148</sup>, может быть также обусловлена излучением возбужденных молекул кислорода. Возможно, слабая люминесценция, которую наблюдали в<sup>149</sup> 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 синглентного кислорода в газовой фазе<sup>1, 12, 14</sup>.

##### а) Парамагнитный резонанс

Кислород в состоянии  ${}^1\Delta$  парамагнитен благодаря его орбитальному угловому моменту, и ряд авторов<sup>60, 119, 150–152</sup> 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 трифенилfosфит — озон<sup>119</sup> и образования  $O_2({}^1\Delta)$  при переносе энергии от сенсибилизаторов в триплетном состоянии<sup>60, 152</sup>.

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<sup>10, 26, 27, 110, 138, 139, 153–157</sup>. 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<sup>158</sup>.

##### в) Фотоионизация

Потенциалы ионизации молекул синглентного 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)<sup>159</sup>. На этом основан фотоионизационный метод обнаружения возбужденного кислорода<sup>160–163</sup>. Сначала этот метод использовался с монохроматическим возбуждением<sup>160–162</sup>; позднее чувствительность метода была значительно улучшена при использовании резонансных линий благородных газов для ионизации молекул возбужденного кислорода<sup>163</sup>. 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 синглентного кислорода в газовой фазе.

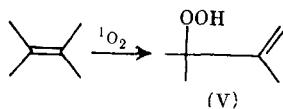
Хотя фотоионизационный метод очень чувствителен, его применение ограничено, поскольку он не может быть использован в системах, которые содержат органические молекулы, окислы азота или другие соединения с потенциалами ионизации меньше 11 эв.

### г) Калориметрия

Изотермический калориметрический метод детектирования  $O_2(^1\Delta)$  основывается на его эффективной дезактивации на покрытой кобальтом платиновой проволоке<sup>10, 110, 111, 164</sup>. Нагретая проволока вводится в газовый поток, и концентрация молекул возбужденного кислорода может быть определена по количеству тепла, которое освобождается при дезактивации. В работах<sup>10, 110</sup> 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.

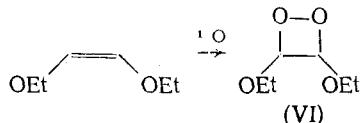
## 2. Методы обнаружения синглетного кислорода в конденсированной фазе. Влияние растворителя на время жизни синглетного кислорода

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)<sup>6, 7, 30</sup>:



Часто предполагается, что образование этой гидроперекиси есть признак образования  $^1O_2$ <sup>85, 128</sup>. 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<sup>120, 165, 166</sup>.

Синглетный кислород реагирует с виниленовыми диэфирами, образуя диоксетаны (VI)<sup>14</sup>:



Однако такие же продукты получены в реакциях «несинглетной» оксигенации<sup>167</sup>. Дополнительные исследования для исключения других возможных реакций обычно проводятся путем добавления одного или двух тушителей флуоресценции синглетного кислорода, например  $\beta$ -каротина или третичного амина, такого как 1,4-диазобицикло[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<sup>168, 169</sup>

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

ТАБЛИЦА 4

Зависимость времени жизни  $O_2(^1\Delta)$  от растворителя<sup>170</sup>

Растворитель	<i>n</i> -Бутиловый спирт	трем-Бутиловый спирт	Бензол/метанол (4/1)	Бромбензол/метанол (4/1)	Пиридин	Диоксин
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-цикlopрисоединение к сопряженным диенам является однозначным тестом на присутствие синглетного кислорода, так как другой реагент не способен дать такой же продукт<sup>165</sup>.

Авторы работ<sup>168, 169</sup> 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<sup>168, 169</sup> синглетный кислород ( $\sim 5 \cdot 10^{-5} M$ ) 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<sup>168, 169</sup> данные показали отсутствие корреляции между временем жизни синглетного кислорода и такими свойствами растворителя, как вязкость и диэлектрическая постоянная (независимо от них в<sup>170</sup> получены такие же выводы). В<sup>168, 169</sup> 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)<sup>171</sup>.

Эффект дейтерирования авторы<sup>168, 169</sup> положили в основу нового метода обнаружения синглетного кислорода в растворе. При контролировании скорости обесцвечивания ДФБФ ( $10^{-5} M$ ) 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. Шляпинтох, 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. Спрагг*, 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. *B. 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*, Interscience, 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. Berlin, 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. Fahrenholz*, 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, Intersc., N. Y., 1949.
64. Th. Forster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1951.
65. I. B. Berlin, 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 — Intersc., 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. Schmüllin, 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. Алексовский, Деп. ВИНИТИ, № 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. Wayne, 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. Kummel, M. H. Bortner, T. Baurer, Environ. Sci. Technol., 3, 248 (1968).
105. D. Biedenkapp, 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. Lumnia, 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. Communns, 1970, 956.  
 123. A. P. Schaap, A. L. Thayer, G. R. Falter, 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. Scheffer, 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. Руфов, 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).

Технологический ин-т им. Ленсовета,  
Ленинград