

УДК 535.379.547.1'13

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕТАЛЛОГРАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Толстиков Г. А., Булгаков Р. Г., Казаков В. П.

Систематизированы и обсуждены исследования жидкофазных и газофазных реакций металлоганических соединений, которые сопровождаются излучением света. Рассмотрено влияние магнитного поля на хемилюминесценцию реактивов Гриньера и исследование электрохемилюминесценции растворов металлоганических соединений. Обсуждены пути дальнейшего развития в области хемилюминесценции металлоганических соединений и некоторые возможные применения явления для контроля промышленных процессов.

Библиография — 80 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1789
II. Хемилюминесценция литий-, натрий- и калийорганических соединений	1790
III. Хемилюминесценция растворов магний- и кальцийорганических соединений	1791
IV. Хемилюминесценция растворов алюминийорганических соединений и электрохемилюминесценция раствора карбоната рения	1798
V. Хемилюминесценция металлоганических соединений в газовой фазе	1805
VI. Заключение	1810

I. ВВЕДЕНИЕ

Хемилюминесценция (ХЛ) как явление и как специфический, высокинформативный метод изучения механизма химических реакций привлекает внимание исследователей все более широкого круга специальностей. Результаты исследования ХЛ, возбуждаемой в реакциях органических [1–4] и неорганических веществ [5], нашли достаточно полное отражение в ряде специальных обзоров и используются для изучения кинетики химических реакций [6, 7], аналитического определения субмикротом количеств веществ в растворе [5, 8], а также выяснения механизма трансформации энергии химических реакций в энергию электронно- и колебательно-возбужденных молекул [9]. В то же время отсутствуют обзоры, в которых систематизированы исследования ХЛ с участием металлоганических соединений (МОС), а имеются лишь отдельные сведения [10, 13].

Несмотря на то, что излучение света в химических реакциях с участием МОС обнаружено более 70 лет назад [11, 12], исследование хемилюминесценции МОС еще не получило своего должного развития. Между тем исключительно обширная область применения МОС, включающая многотоннажные производства различных органических продуктов [13, 14], получение особо чистых металлов [15], создание лазерной техники [16], делает необходимым широкое привлечение физико-химических методов для исследования механизма реакций МОС. Использование для этих целей метода ХЛ представляется особо перспективным, поскольку он дает возможность без вмешательства в систему, включающую химически агрессивные МОС, регистрировать возбужденные состояния продуктов и интермедиаторов реакции (здесь и ниже, если особо не оговорено, имеются в виду электронно-возбужденные состояния). Потенциальная возможность генерации ХЛ в редокс-реакциях МОС заложена в их высоких скоростях и экзотермичности. Такие реакции часто лежат в основе органического каталитического и некаталитического синтеза. Как отмечено в [17], большая часть каталитических реакций осуществляется через образование возбужденных состояний

нестабильных промежуточных продуктов. Очевидно, поиск новых химических реакций с участием МОС, сопровождающихся ХЛ, позволит регистрировать такие возбужденные состояния по их излучательной дезактивации.

Рассматриваемые в данном обзоре работы разделены по группам элементов периодической системы и посвящены исследованиям ХЛ в растворе и газовой фазе. Общеизвестна способность многих МОС загораться на воздухе; поскольку наблюдаемое при этом излучение света включает равновесную компоненту, т. е. не относящуюся к явлению ХЛ свечение, то этот вид эмиссии света в данном обзоре не рассматривается.

II. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛИТИЙ-, НАТРИЙ- И КАЛИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Окисление кислородом органических соединений Li, Na, K

Хемилюминесценция при окислении эфирного раствора C_6H_5Li обнаружена авторами работы [18]. Свечение зафиксировано также в аналогичной реакции твердых образцов C_6H_5Li , C_6H_5Na , C_6H_5K [19]. Спектр ХЛ при взаимодействии C_6H_5Li с насыщенным раствором кислорода в бензole состоит из широкой полосы (от 320 до 600 нм) с максимумами при 350 и 530 нм [20]. Даже при малой концентрации бутиллития (10^{-3} M) растворы имеют глубокий коричневый цвет, что приводит к сильному искажению спектра ХЛ вследствие самопоглощения раствора.

2. Окисление бутиллития органическими пероксидами

Излучение света при окислении C_4H_9Li пероксидами бензоила (ПБ), лаурила, трет-бутила в толуоле, гептане и тетрагидрофуране (ТГФ) исследовано в [21]. На кинетической зависимости интенсивности ХЛ ре-

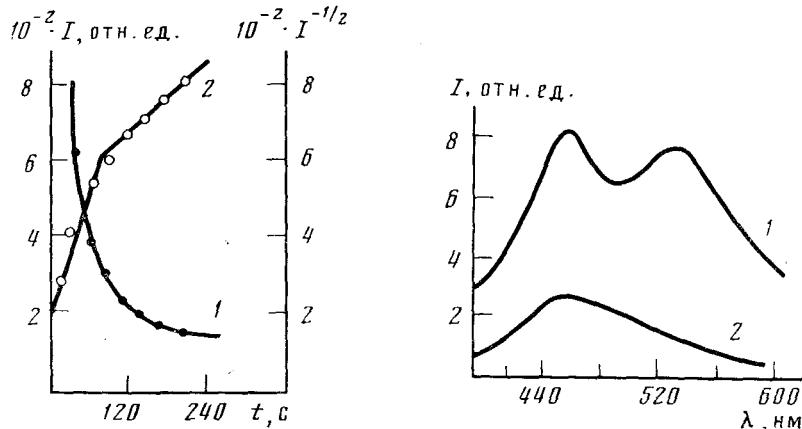


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая спадания интенсивности ХЛ (1) и ее аноморфоза (2) в координатах уравнения (1) [21]; $[ПБ]_0 = [C_4H_9Li]_0 = 10^{-2}$ M

Рис. 2. Спектры ХЛ в реакции ПБ с C_4H_9Li (1) и фотолюминесценций раствора смеси ацетофенона и C_4H_9OLi в гептане (2); 20° C, $[ПБ] = [C_4H_9Li] = 10^{-2}$ M

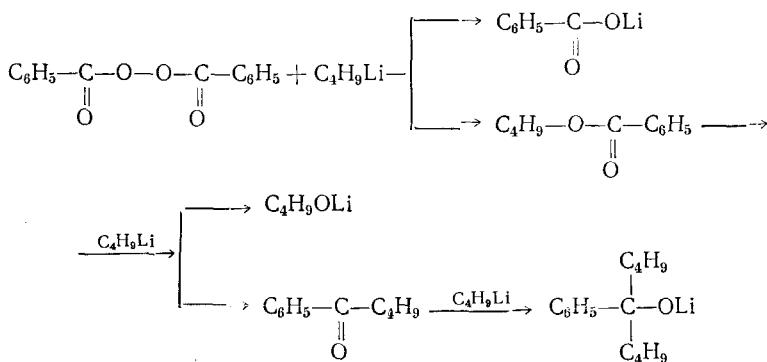
акции C_4H_9Li с ПБ выделены (рис. 1), два участка спрямляющиеся в координатах кинетического уравнения второго порядка:

$$I^{-\frac{1}{2}} = (k\eta)^{-\frac{1}{2}} [\text{ПБ}]_0^{-\frac{1}{2}} + (k/\eta)^{\frac{1}{2}} t$$

где k — константа скорости реакции, η — выход ХЛ, $[\text{ПБ}]_0$ — исходная концентрация ПБ. Величины констант скоростей (k), полученные в [20]

из ХЛ-измерений и данных иодометрического титрования ПБ, удовлетворительно совпали (0,3 и 0,34 л/моль·с соответственно). Выход ХЛ (η) составил 10^{-12} фотонов на один акт взаимодействия реагентов. Величина эффективной энергии активации получена из зависимости I от температуры (по кинетике ХЛ) и равна $(3,0 \pm 0,5)$ ккал/моль.

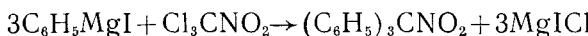
По данным ИК- и ПМР-анализа продуктов реакции и изучения стехиометрии взаимодействия [21], схема сложного процесса окисления бутиллития ПБ может быть представлена в виде последовательных реакций:



Источником энергии возбуждения предполагается первая, наиболее экзотермическая стадия процесса (90–90 ккал/моль), а эмиттером ХЛ авторы [21] считают бутилфенилкетон — продукт второй стадии. Различие между спектрами ХЛ и фотолюминесценции предполагаемого эмиттера (рис. 2) связано с образованием его комплекса с другим продуктом реакции — бутоксидом лития. Действительно, спектр фотолюминесценции смеси химически не взаимодействующих ацетофенона и бутоксида лития совпадает с коротковолновым максимумом ХЛ (460 нм) [21]; природа второго, длинноволнового максимума ХЛ осталась невыясненной. Таким образом, возбуждение эмиттера ХЛ осуществляется в результате передачи энергии первой стадии процесса на бутилфенилкетон — продукт второй стадии. Более наглядной аргументацией в пользу предложенного механизма возбуждения хемилюминесценции явилась бы фиксация увеличения интенсивности ХЛ при введении в раствор добавок бутилфенилкетона.

III. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ МАГНИЙ-И КАЛЬЦИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В 1905 г. Ведекинд предпринял попытку [22] получения трифенилнитрометана по реакции:



Хотя искомый продукт не был получен, Ведекинд обнаружил яркую ХЛ, возникающую при добавлении хлорпикрина к раствору реактива Гриньяра (РГ) в эфире; цвет излучения менялся от желто-зеленого до чисто зеленого. В ряде его работ по исследованию этой ХЛ зафиксировано свечение и в реакции с фенилмагнийбромидом [11, 12, 22]. Автор отнес обнаруженное свечение к явлению люминесценции (т. е. к неравновесному излучению света), так как температура системы не превышала точку кипения эфира. Эта первая реакция МОС, сопровождающаяся хемилюминесценцией, получила именное название «реакция Ведекинда». Отметим, что работу Ведекинда [23] относят в литературе к этому же циклу исследований, хотя она не содержит сведений о ХЛ.

Позднее было показано, что подобная ХЛ возникает при взаимодействии хлор- или бромпикрина и с другими реактивами Гриньяра [24]; при этом хлорпикрин давал более яркое свечение. Иодиды реактивов Гриньяра реагировали с хлорпикрином с излучением большего

количества света, чем хлориды. Механизм ХЛ в реакции Ведекинда до настоящего времени не изучен. Несомненно только, что эта реакция отлична от свечения, возникающего при окислении реагентов Гриньяра кислородом, поскольку она наблюдалась в диэтиловом эфире и в условиях тщательного удаления кислорода [25].

1. Окисление реагентов Гриньяра кислородом

Повторяя опыты Ведекинда, автор работы [26] обнаружил, что наблюдается излучение света при окислении реагентов Гриньяра воздухом. (Иногда [27] открытие этой ХЛ ошибочно относят к работе Ведекинда [12].) Считалось, что для возникновения этого свечения необходима влага, но, как позже было найдено [24, 28], присутствие влаги ингибирует появление свечения. Последующие работы показали, что ХЛ при окислении кислородом наблюдается для целого ряда других РГ, имеющих различную структуру [29–38]. При этом свечение при окислении *n*-хлорфенилмагнийбромида [30] является, по-видимому, одним из наиболее ярких среди всех известных хемилюминесцентных реакций в растворе. Эта ХЛ, независимо обнаруженная Моллером [28] и Эвансом [32], была названа [24] реакцией Моллера–Эванса.

Относительно влияния природы реагента Гриньяра на его способность к ХЛ при окислении кислородом существовали противоречивые мнения. Моллер [28] считал, что это свойство характерно лишь для ароматических производных. Согласно [31], ХЛ связана с различной стабильностью эфиратов ароматических и алифатических РГ, поскольку найдено, что свободные от эфира реагенты Гриньяра все вступают в реакцию с кислородом с излучением света; при этом яркость свечения при реакциях алифатических РГ лишь немного ниже, чем ароматических. Систематическое исследование [32] показало, что указанные противоречия были связаны с влиянием концентрации реагентов Гриньяра, оптимальная величина которой (для наблюдения максимальной яркости ХЛ) зависит от их природы. Так, для фенилмагнийбромида она равна 2,5 М, а для алифатических РГ, подобных пропил-, бутил- и этилмагнийбромиду, 0,33 М; при концентрации выше 1 М для этих соединений ХЛ не наблюдается вовсе. Видимо авторы [31] при окислении концентрированных растворов алифатических РГ имели дело с менее чистыми соединениями.

Несмотря на отсутствие спектральной техники, имеющейся в распоряжении современных исследователей, сравнение интенсивности хемилюминесценции различных РГ в старых работах (до 1933 г.), сделано количественно с использованием калиброванных пиromетров. Спектральные характеристики свечения получены либо в результате визуальных наблюдений, либо фотографическим способом. Это позволило установить ряд закономерностей возникновения ХЛ в реакциях РГ [28], [32–35]. Прежде всего, показано, что ХЛ при окислении РГ кислородом — явление, достаточно общее для этого класса соединений. Из 60 тестированных в [24] реагентов Гриньяра 40 оказались способными к хемилюминесценции.

Список этих соединений, дополненный данными [34] с указанием цвета и яркости ХЛ, приведен в табл. 1; для сравнения представлены данные о ХЛ этих соединений в реакции с хлор- и бромпикрином. Существенную роль в возникновении ХЛ при окислении РГ кислородом играет тип органического радикала. Соединения с изоциклическими радикалами излучают больше света, чем с ациклическими. Для обоих типов соединений благоприятным фактором является непосредственная связь магния с ненасыщенным атомом углерода. Среди изоциклических производных РГ интенсивнее ХЛ в реакциях соединений, содержащих ароматический радикал. Замещение одного атома водорода в бензольном кольце на другой атом или радикал приводит к увеличению яркости ХЛ. При этом положение заместителя в бензольном кольце по отношению к магнию является определяющим фактором [34]: яркость ХЛ

Таблица 1

Характеристика наиболее ярких ХЛ-реакций реактивов Гриньара в эфире [24, 34]

Соединение	Яркость ХЛ в реакции с:		
	O ₂	хлорпикрином	бромпикрином
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ MgBr	оч. ярк. г.	сл.	нет
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄ MgBr	оч. ярк. г.	оч. ярк.	нет
β -C ₁₀ H ₇ MgBr	оч. ярк. г.	—	—
α -C ₁₀ H ₇ MgBr	ярк. з.-г.	нет	нет
<i>n</i> -ClC ₁₀ H ₈ MgBr	ярк. з.-г.	—	—
C ₆ H ₅ MgCl	ярк. з.	сл.	оч. слабо
C ₆ H ₅ MgBr	ярк. г.	сл.	оч. слабо
<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ MgBr	ярк. г.	—	—
<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ MgBr	ярк. г.	—	—
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ MgI	ярк. г.	—	—
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ MgBr	ярк. з.-г.	сл.	—
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ MgI	ярк. г.	ярк. з.	нет
<i>n</i> -C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ MgBr	ярк. г.	средн.	средн.
<i>n</i> -C ₄ H ₉ C ₆ H ₄ MgBr	ярк. г.	—	—
<i>n</i> -C ₈ H ₁₅ C ₆ H ₄ MgBr	ярк. г.	—	—
<i>n</i> -(<i>n'</i> -BrC ₆ H ₄)C ₆ H ₄ MgBr	ярк. з.	—	—
<i>n</i> , <i>o</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ MgBr	ярк. ж.-бел.	—	—

Обозначения: Оч. ярк. — очень яркая, средн. — средняя, г. — голубая, з — зеленая, ж. бел. — желто-белесая.

падает в ряду *n*->*o*->*m*. В случае, если позиция заместителя и химическая природа радикала одинаковы, ХЛ интенсивнее для радикалов, имеющих большую массу. Изменение химической природы заместителя X в RMgX (где R — ароматический радикал, X=Hal, CH₃) ведет к уменьшению яркости в ряду: хлор>метил>бром>иод [24, 34].

Увеличение числа заместителей (более одного) в бензольном кольце приводит к уменьшению яркости свечения [35]. Хемилюминесценция наблюдается и для РГ на основе производных нафталина и антрацена, имеющих MgBr-группу в β -положении.

Химическая природа растворителя (испытано 14 различных эфиров, бензол, диметиланилин) не оказывает существенного влияния на интенсивность свечения [34], а наблюдаемые различия в яркости обусловлены разной растворимостью РГ и вязкостью среды. Таким образом, влияние различной стабильности эфиратов РГ, предполагавшееся ранее в [31, 36], не имеет места.

Природа заместителя и его положение в бензольном кольце заметно влияют и на спектральные характеристики ХЛ. Найдено [24], что в каждом из двух рядов РГ: C₆H₅MgCl, C₆H₅MgBr, C₆H₅MgI и *n*-CH₃C₆H₄MgCl, *n*-CH₃C₆H₄MgBr, *n*-CH₃C₆H₄MgI соединения, содержащие хлор, дают более длинноволновую (зеленый цвет) ХЛ, а иод — наиболее коротковолновую (синий цвет). Подобный эффект наблюдался и для дигалогенпроизводных РГ: *n*-ClC₆H₄MgCl, *n*-BrC₆H₄MgBr, *n*-IC₆H₄MgI. При варьировании положения заместителя в бензольном кольце относительно магния в каждом из следующих реактивов Гриньара: CH₃C₆H₄MgCl, CH₃C₆H₄MgBr, CH₃C₆H₄MgI, ClC₆H₄MgBr, BrC₆H₄MgBr, ClC₆H₄MgCl длина волны излучения увеличивается в ряду: *m*->*o*->*n* (от фиолетового до зеленого цвета) [24].

При действии УФ-света на раствор окисляющегося РГ обнаружена фотолюминесценция (ФЛ), интенсивность которой увеличивалась по мере окисления; исходные РГ не обладали ФЛ [30, 34, 37]. Ни фосфоресценции, ни рентгенолюминесценции у продуктов окисления РГ не было обнаружено. Как правило, спектры ФЛ отличались от спектров ХЛ [30, 34, 37]. Спектры ХЛ реактивов Гриньара, содержащих хлор или бром в бензольном кольце (*n*-ClC₆H₄MgBr, *n*-BrC₆H₄MgBr), состояли из одиночной полосы, простирающейся от 448 до 518 нм [30]. Для РГ-производных нафталина в спектрах ХЛ и ФЛ имелось по одной полосе, сильно отличающихся по расположению максимумов [34]. В процессе

окисления этих РГ обнаружен сдвиг полос в красную сторону спектра, отнесенный к необычному действию ХЛ-излучения в качестве света, возбуждающего ФЛ продуктов окисления в более длинноволновой области спектра. Указанные отличия в спектрах ХЛ и ФЛ привели к заключению [38], что природа излучателей ХЛ и ФЛ различна. Яркая ФЛ, появляющаяся при окислении РГ, была отнесена [37] к излучению ROMgX , (где R – ароматический радикал, а X – галоген).

В более поздних работах [20, 25, 27] идентификация эмиттеров свечения, полученная с помощью чувствительной спектральной техники, показала, что ХЛ и ФЛ обусловлены излучением одних и тех же веществ, но имеющих иную природу, чем ROMgX . Спектральные характеристики получены при окислении кислородом растворов $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ и $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ в ТГФ, диэтиловом эфире (рис. 3) [27], бензole с примесью триэтиламина [26]. Природа растворителя не влияет на вид спектров. Отличие спектров ХЛ от полученных ранее в работах [34, 37], в которых излучение фиксировалось в основном в видимой области и не совпадало со спектрами ФЛ продуктов окисления, отнесено в [20] к эффекту внутреннего фильтра, вызванному высокими концентрациями (1 М) растворов РГ. Оказалось, что необходимо вводить поправки на этот эффект даже при малых концентрациях РГ (10^{-3} М).

Хотя и в [20], и в [27] получены одинаковые спектры ХЛ, в качестве эмиттера свечения идентифицированы разные продукты окисления. Спектры $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ и $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ излучают возбужденные молекулы бромированных бифенилов. Спектры ФЛ этих веществ, полученные фотолизом бромбензола (или 1-бром-4-хлорбензола) в эфире либо термолизом пероксида бензоила в бромбензоле, были идентичны спектрам ФЛ растворов после окисления $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ или $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ соответственно и спектрам ХЛ этих РГ. Однако осталось невыясненным, какие соединения обусловливают ФЛ в более длинноволновой части спектра, которая селективно возбуждается линией ртутной лампы при 366 нм (вместо 313 нм, возбуждающей обе компоненты спектра ФЛ). Авторы [20] в качестве эмиттера ХЛ предположили *n*-терфенил $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ – другой продукт окисления фенилмагнийбромида. По мнению авторов работы [27], эта идентификация ошибочна вследствие сравнения в [20] спектра ХЛ с некорректным спектром ФЛ для *n*-терфенила. Действительное положение максимума ФЛ *n*-терфенила (340 нм) по данным [39] сильно отличается от пика ХЛ (365 нм). После окисления $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ выделены [20] хроматографическим разделением три фракции, обладающие голубой ФЛ. Единственный идентифицированный продукт из этих фракций (предполагается, что это $\text{ClC}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) имеет спектр ФЛ (максимум при 345 нм), не совпадающий со спектром ХЛ. Два других продукта, неидентифицированные из-за малого количества, имеют ФЛ при 377 и 387 нм, т. е. в области максимумов ХЛ. Оценки квантовой эффективности ХЛ [20] дали значения 10^{-6} и 10^{-4} для $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ и $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ соответственно.

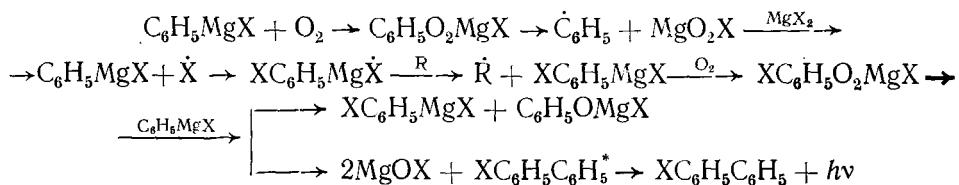
Рис. 3. Спектр ФЛ продуктов окисления фенилмагнийбромида в диэтиловом эфире [27]; длина волны возбуждения $\lambda_v = 313$ нм (1); спектр ФЛ фотолизованного бромбензола в эфире; $\lambda_v = 313$ нм (2); спектр ХЛ при реакции раствора фенилмагнийбромида в эфире с кислородом (3)

Авторы [27] нашли, что при окислении $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ и $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ излучают возбужденные молекулы бромированных бифенилов. Спектры ФЛ этих веществ, полученные фотолизом бромбензола (или 1-бром-4-хлорбензола) в эфире либо термолизом пероксида бензоила в бромбензоле, были идентичны спектрам ФЛ растворов после окисления $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ или $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ соответственно и спектрам ХЛ этих РГ. Однако осталось невыясненным, какие соединения обусловливают ФЛ в более длинноволновой части спектра, которая селективно возбуждается линией ртутной лампы при 366 нм (вместо 313 нм, возбуждающей обе компоненты спектра ФЛ). Авторы [20] в качестве эмиттера ХЛ предположили *n*-терфенил $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ – другой продукт окисления фенилмагнийбромида. По мнению авторов работы [27], эта идентификация ошибочна вследствие сравнения в [20] спектра ХЛ с некорректным спектром ФЛ для *n*-терфенила. Действительное положение максимума ФЛ *n*-терфенила (340 нм) по данным [39] сильно отличается от пика ХЛ (365 нм). После окисления $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ выделены [20] хроматографическим разделением три фракции, обладающие голубой ФЛ. Единственный идентифицированный продукт из этих фракций (предполагается, что это $\text{ClC}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) имеет спектр ФЛ (максимум при 345 нм), не совпадающий со спектром ХЛ. Два других продукта, неидентифицированные из-за малого количества, имеют ФЛ при 377 и 387 нм, т. е. в области максимумов ХЛ. Оценки квантовой эффективности ХЛ [20] дали значения 10^{-6} и 10^{-4} для $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ и $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ соответственно.

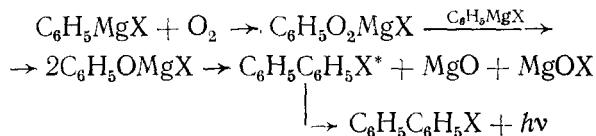
Возбуждение свечения бромированных бифенилов осуществляется в элементарном акте реакции, а не в результате передачи энергии [27].

поскольку добавление ярко флуоресцирующих добавок не влияет на интенсивность ХЛ. Окисление дифенилмагния, как оказалось, не сопровождается ХЛ [27]. Здесь же показано, что незамещенные бифенилы, образующиеся в реакции окисления фенилмагнийбромида (с выходом до 15%), не возбуждаются в этой ХЛ-системе. При окислении этого фенилмагнийбромида зафиксирован ЭПР-сигнал [27]; этот факт имеет важное значение, так как ранее образование свободных радикалов в процессе окисления магнийорганических соединений доказывали на основании более косвенных данных: анализа состава продуктов окисления и изучения стереохимии реакции автоокисления [40].

Авторы работы [27] предложили две схемы окисления, энергетически обеспечивающие возбуждение ХЛ бромированных бифенилов (90 ккал/моль). Согласно первой схеме, возбуждение осуществляется в результате реакций свободных радикалов:



Как следует из этой схемы, возбуждение эмиттера осуществляется при взаимодействии магнийорганического пероксида с исходным РГ. В работе [27] нет, однако, прямых доказательств участия пероксида в генерации ХЛ. Малая интенсивность сигнала ЭПР не позволила идентифицировать радикалы. Поэтому с целью выявления участия радикалов в ХЛ была сделана попытка исследовать влияние на ХЛ ловушек радикалов; эта попытка оказалась неудачной вследствие их малой растворимости и (или) взаимодействия с РГ. Авторы [27] предложили второй альтернативный механизм, без участия свободных радикалов:



Отметим, что авторы работы [27] не отдают предпочтения какому-либо из двух этих механизмов.

2. Влияние магнитного поля

В настоящее время влияние магнитного поля на химические реакции является достоверно установленным фактом [41–43], хотя до 1967 г. наличие этого эффекта представлялось весьма сомнительным [41]. В этой связи особый интерес представляет работа [44], являющаяся, по-видимому, первым исследованием, в котором обнаружена чувствительность химической реакции к действию магнитного поля (во всяком случае, это абсолютно достоверно по отношению к реакциям, сопровождающимся ХЛ). Авторы работы [44] ожидали, что в сильном магнитном поле возможна одинаковая ориентация молекул или молекулярных орбиталей, результатом которой может быть поляризация излучающего света. Поляризацию ХЛ они не обнаружили, но им удалось найти другой эффект, заключающийся в увеличении интенсивности ХЛ при окислении РГ в магнитном поле. Быстрое наложение поля вызывает направленное течение струй раствора и повышение яркости излучения с боков металлического тигля, содержащего раствор. Наблюданное явление авторы [44] объяснили движением продуктов окисления РГ, обладающих парамагнитными свойствами, по направлению к полюсам магнита. Этот эффект хорошо наблюдался для *n*-BrC₆H₄MgBr только в сильных полях (1500 Гс).

3. Электрохемилюминесценция растворов реагентов Гриньара

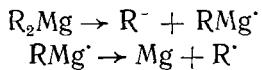
Свечение наблюдалось обычно при жестких условиях проведения электролиза (напряжения от 100 и более 1000 В) [44, 45], за исключением работы [46], где, однако, кроме факта регистрации электрохемилюминесценции (ЭХЛ), нет других сведений о свечении РГ. Для растворов C_6H_5MgBr или $C_6H_5CH_2MgBr$ в эфире (напряжение 110—130 В, платиновые пластинчатые электроды, ток 0,02 А) наблюдается столь яркая ЭХЛ, что в случае фенилмагнийбромида контуры анода можно различить в темной комнате на расстоянии до 6 м [45].

Более обширный ряд РГ исследован в работе [44]. Яркое свечение наблюдалось для РГ на основе фенилбромида (видно глазом при 110 В), *n*-иодтолуола, 1,4-хлорбромнафталина (появляется при напряжении 500 В); слабое — для *n*-лаурилбромида (видно только при напряжении > 1000 В); очень слабое — для *n*-хлорбромбензола (даже при 1500 В ЭХЛ слабее ХЛ этого соединения с O_2) и для α -бромнафталина; отсутствует свечение в случае бензилхлорида. Чаще всего свечение возбуждается на аноде, реже на катоде или на обоих электродах. Ряд соединений, для которых не возбуждается хемилюминесценция при реакции с кислородом, излучают свет при электролизе.

Во всех случаях свечение при электролизе надежно наблюдается для соединений, обладающих более яркой ХЛ; однако яркость излучения при электролизе и при окислении кислородом максимальная для разных РГ. На этом основании авторы [44] сделали вывод о разной природе свечения в этих процессах. В противоположность этому, в [45] высказано предположение об одинаковом механизме ХЛ и ЭХЛ растворов РГ, включающем передачу электрона.

Электролиз реагентов Гриньара сопровождается выпадением в осадок металлического магния, обладающего высокой каталитической активностью [44, 45]. Не исключено, что это каталитическое действие магния оказывает влияние и на ХЛ.

Современная интерпретация механизма электродных процессов для магнийорганических соединений включает реакции с участием радикалов (органических и магнийорганических) [47]:



Следовательно, возможно возбуждение ЭХЛ растворов РГ в реакциях радикалов. Правда, эти реакции отражают процессы на катоде (что связано с полярографическим методом исследования), а как указано выше, ЭХЛ в основном наблюдается вблизи анода. Следует отметить, что свечение, возбуждаемое при очень высоких напряжениях (выше 1000 В), вряд ли является чистым примером классической ЭХЛ и может иметь природу, сходную с излучением света, сопровождающим так называемый нефарадеевский электролиз [5].

Исследована [25] ЭХЛ фенилмагнийбромида при низких напряжениях (начиная с 10 В). Электролиз проводили в тщательно обескислорожденных растворах. Через некоторое время свечение самопроизвольно исчезает, несмотря на непрерывное прохождение тока через раствор, не вызывающее заметного расхода РГ. Последнее успешно доказано по ХЛ, которая возникает при последующем допуске воздуха в раствор, переставшей излучать свет при электролизе. Поэтому можно заключить, что в этом случае анодная эмиссия света связана с наличием примесей, содержащих O_2 , освобождение которого происходит при медленном разрушении примесей в процессе электролиза.

Таким образом, для установления механизма ЭХЛ растворов РГ, как и самого факта наличия этого свечения, необходимы дополнительные эксперименты с четким разделением анодного и катодного пространства ячейки и определением состава анолита и католита.

4. Окисление реагентов Гриньяра органическими пероксидами

Хемилюминесценция, сопровождающая взаимодействие растворов РГ с пероксидами бензоила, этила, диацетона, обнаружена Гилманом и затем подтверждена в [38]. Реакция ПБ с рядом реагентов Гриньяра: C_6H_5MgBr , $n\text{-BrC}_6H_4MgBr$, $n\text{-ClC}_6H_4MgBr$ сопровождается излучением света меньшей интенсивности, чем при окислении этих РГ кислородом.

Особый интерес представляет работа [48], в которой детально изучен механизм ХЛ, возникающей в реакции C_6H_5MgBr , ClC_6H_4MgBr , $CH_3C_6H_4MgBr$ с ПБ и с трет-бутилпероксибензоатом в ТГФ и в диэтиловом эфире. Реакции с дифенилмагнием и с алифатическими РГ не давали свечения. Окисление фенилмагнийбромида сопровождается очень ярким (видимым глазом) красным свечением, при этом окраска раствора меняется от светло-коричневой до красной. Избыток пероксида дает желтую окраску, что связано с образованием трифенилметильного радикала, который охарактеризован по спектру ЭПР и сравнением со спектром радикала, синтезированного независимым способом. Радикал очень стабилен: при хранении в запаянном сосуде сигнал ЭПР сохраняется без изменения в течение месяца. Этот же радикал идентифицирован в качестве эмиттера ХЛ. (Вероятно, это уникальный случай хемилюминесценции растворов, когда радикал является эмиттером свечения химической реакции.) Эмиттер установлен на основании идентичности спектра ХЛ и спектров фотолюминесценции продуктов реакции ПБ с фенилмагнийбромидом и раствора трифенилметильного радикала (рис. 4). Время уменьшения интенсивности ХЛ (на 50%) зависит от природы растворителя. Эмиттер ХЛ возбуждается в элементарном акте реакции, так как в присутствии флуоресцирующих добавок (пентацен, рубрен, родамин Ж) яркость ХЛ не увеличивается.

Для установления механизма образования трифенилметильного радикала в [48] изучена реакция дейтерированного фенилмагнийбромида с пероксидами. Сигнал ЭПР от полученного радикала в три раза шире, чем в реакции протонированного реагента Гриньяра, что авторы интерпретировали как доказательство образования трифенилметильного радикала из одного фенильного кольца РГ и двух пероксидных. Реакция образования этого радикала является побочной для основного процесса взаимодействия РГ с пероксидами. Это связано с малым выходом радикала по сравнению с выходом стабильных продуктов окисления (взаимодействие 0,1 М C_6H_5MgBr с избытком пероксида дает 10⁻⁴ М трифенилметильного радикала). Однако при изменении условий реакции возможно [48] увеличение выхода радикала, а значит и интенсивности ХЛ.

5. Взаимодействие реагентов Гриньяра с другими веществами

Контактирование ряда веществ (H_2O , N_2O , H_2O_2 , SO_2 , CO , NO_2 , H_2 , NO , CO_2 , Na_2O_2) с растворами РГ не сопровождается свечением, даже в случае протекания сильноэкзотермических реакций (с Na_2O_2 , H_2O_2 , H_2O) [28, 31, 32]. Упоминается о наличии ХЛ в реакции некоторых РГ с триозонидом бензола [24]. Яркая красная хемилюминесценция обнаружена [25] при реакции фенилмагнийбромида с четыреххлористым углеродом в диэтиловом эфире. В этой весьма бурно протекаю-

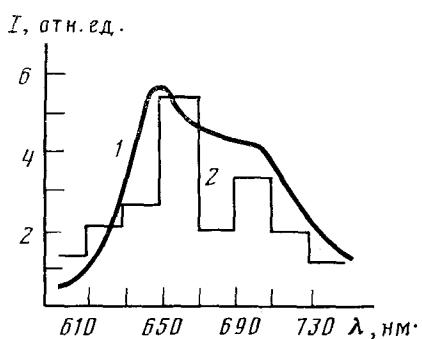


Рис. 4. Спектр ФЛ раствора трифенилметильного радикала в диэтиловом эфире (10⁻⁴ М), $\lambda_{\text{в}}=447$ нм (1); спектр ХЛ при реакции фенилмагнийбромида с пероксидом бензоила в эфире (2) [48]

щей реакции образуется трифенилметильный радикал. Однако в отсутствие кислорода ХЛ не наблюдается; автоокисление трифенилметильного радикала также не сопровождается свечением.

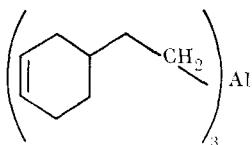
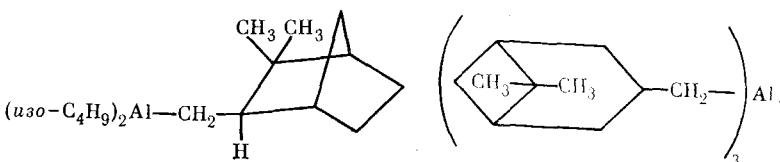
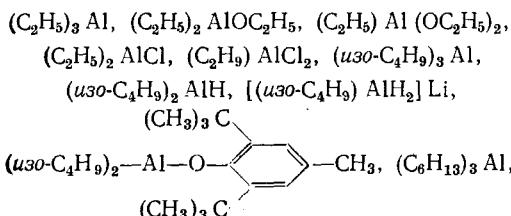
6. Окисление кислородом кальцийорганических соединений

В [35] впервые синтезировано органическое соединение кальция C_6H_5CaI и обнаружена желтая ХЛ при его окислении кислородом. Не очень большая интенсивность этой ХЛ сравнима с интенсивностью ХЛ при аналогичной реакции C_6H_5MgI . Алкильное производное C_2H_5CaI не обнаруживает хемилюминесценции при реакции с кислородом. Такой же отрицательный результат получен для МОС ртути [35] и цинка [24]: C_6H_5ZnBr , C_6H_5ZnI , $n\text{-BrC}_6H_4ZnBr$.

IV. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Окисление кислородом

Хемилюминесценция при окислении алюминийорганических соединений (АОС) в растворе кислородом обнаружена сравнительно недавно [49]. Сведений о ХЛ органических соединений других элементов III группы в растворе не имеется. Способность вступать в ХЛ-реакцию с кислородом оказалась характерным свойством растворов АОС: свечение зафиксировано для триалкилаланов с различным числом атомов углерода (C_2-C_6), их гидрид- и галогензамещенных производных, комплекса гидрида с щелочным металлом, производных норборнена и других АОС [49–51]:



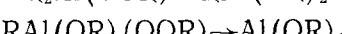
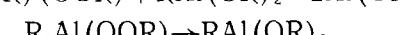
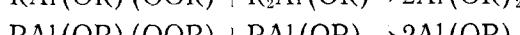
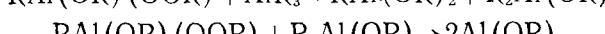
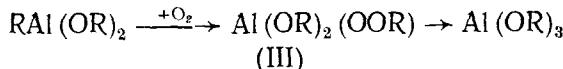
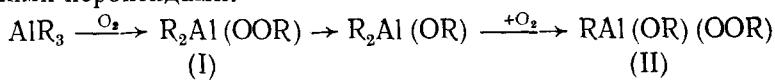
Кинетические зависимости интенсивности ХЛ, полученные при барботировании воздуха (или кислорода) через растворы этих АОС, имеют общую особенность: на них наблюдается один или несколько максимумов яркости свечения. Это свидетельствует о возбуждении ХЛ в реакциях промежуточных продуктов окисления АОС. Наиболее яркая ХЛ наблюдается при окислении комплекса $[(изо\text{-}C_4H_9)_2AlH_2]Li$ [50]; яркое свечение зафиксировано при окислении диизобутил-(2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенокси)алюминия [50].

Факт тушения ХЛ кислородом и величина выхода люминесценции первичного эмиттера позволили в качестве наиболее вероятных эмитте-

ров ХЛ предположить [51] соединения, содержащие карбоксильную группу. Поэтому увеличение яркости ХЛ при замене алкильного радикала в $(изо\text{-}C_4H_9)_3Al$ на норборнановый, по-видимому, связано с большим выходом кетонов при окислении норборнанового производного. Для некоторых таких АОС выход кетонов доходит до 90%, в то время как при окислении алкильных производных кетоны являются побочными продуктами [13].

Яркость ХЛ при окислении кислородом АОС (в отличие от окисления РГ) увеличивается при введении в раствор флуоресцирующей добавки — 9,10-дигромантрацена. Установлено, что причиной увеличения интенсивности ХЛ является сенсибилизирующее действие этой добавки, так как скорость окисления и форма кинетических кривых при этом не меняются, а спектр ХЛ совпадает со спектром ФЛ 9,10-дигромантрацена [51]. Коэффициенты усиления яркости ХЛ в присутствии одинаковых количеств добавки зависят от природы АОС и уменьшаются в ряду: дигибутил(изокамфенил)алюминий (74) > тримертилалюминий (27) > дигибутил (2,6-ди-трет - бутил-4-метилфенокси)алюминий (2) [50]. Таким образом, первичные эмиттеры ХЛ при окислении этих АОС имеют различную природу и разные выходы люминесценций.

На кинетической зависимости интенсивности ХЛ при окислении триэтилалюминия выделены три участка свечения: два максимума и длительный пологий спад (рис. 5) [51]. Эта кинетическая зависимость свидетельствует о наличии нескольких сопровождающихся ХЛ реакций промежуточных продуктов, образующихся в последовательных стадиях. Отметим, что подобную информацию нельзя получить в столь явном виде из монотонной кинетической зависимости количества поглощенного кислорода, получаемую обычно при исследовании кинетики окисления АОС. Сложность более детальной интерпретации полученной кинетической зависимости ХЛ становится понятной при рассмотрении упрощенной схемы, которая отражает брутто-процесс окисления триалкилаланов, в совокупности с учетом превращений, претерпеваемых алюминийорганическими пероксидами:



Опираясь на данные, полученные Разуваевым с сотр. [52] при исследовании темнового процесса окисления АОС, авторы [51] сделали вывод о том, что развитие ХЛ происходит в растворе, содержащем сложную смесь АОС с различным числом алкооксидных групп и алюминийорганических пероксидов (I, II, III). С целью выявления ХЛ-реакций проведен синтез [51] (по реакции триэтилалюминия с этиловым спиртом) стабильных продуктов окисления диэтилалюминийэтокси-

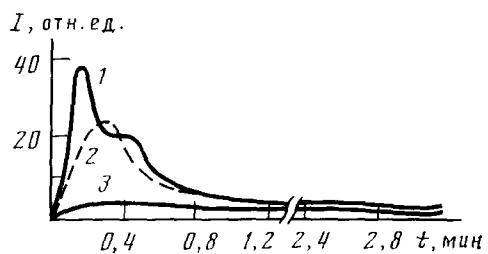
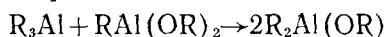


Рис. 5. Зависимость от времени интенсивности ХЛ при окислении растворов АОС ($2,9 \cdot 10^{-2}$ М) в толуоле при $20^\circ C$: 1 — триэтилалюминия, 2 — оксида, 3 — диоксида [51]

да (оксид), этиалюминийдиэтоксида (диоксид), триэтоксида алюминия (триоксид). Показано, что взаимодействие всех этих АОС в отсутствие кислорода не сопровождается ХЛ, даже в такой сильноэкзотермической реакции, как образование оксида:



Взаимодействие с кислородом каждого из указанных выше АОС (кроме триоксида) вызывает ХЛ, на кинетической зависимости которой можно выделить один, два и три участка свечения (рис. 5) соответственно для диоксида, оксида и триэтилалюминия. Увеличение интенсивности ХЛ в этом ряду вызвано ростом скорости окисления АОС. Совокупность экспериментальных данных: зависимость числа максимумов интенсивности ХЛ от количества алcoxигрупп АОС, совпадение момента высвечивания первого пика яркости ХЛ с разрывом первой Al—C-связи триэтилалюминия, корреляция величин эффективных энергий активации каждого из трех максимумов ХЛ триэтилалюминия с энергиями активации процессов темнового окисления триэтилалюминия, оксида, диоксида [52] позволила авторам работы [51] заключить, что три участка на кинетической зависимости яркости ХЛ отвечают последовательным стадиям окисления трех Al—C-связей триэтилалюминия.

Для окисления диоксида получены симбатные кинетические кривые интенсивности ХЛ и аналитической концентрации алюминийорганического пероксида (III) (промежуточного продукта, определяемого иодометрическим титрованием) (рис. 6). Интенсивность ХЛ линейно зависит от концентрации пероксида (III) (рис. 7). Эти результаты, а также факт отсутствия существенных различий в механизме окисления триэтилалюминия и его алcoxипроизводных, позволили сделать вывод о том, что при окислении всех трех АОС — триэтилалюминия, оксида и диоксида формирование максимумов интенсивности ХЛ отражает процесс накопления и расхода соответствующих пероксидов (I), (II), (III). Отметим, что кинетическая зависимость интенсивности ХЛ триэтилалюминия является единственным экспериментальным «свидетелем», позволяющим проследить при обычных температурах образование и расход высокореакционноспособных пероксидов $(C_2H_5)AlOOOC_2H_5$, $(C_2H_5)AlOOOC_2H_5(OCC_2H_5)$, которые ранее [52, 54] фиксировались в растворе лишь при его глубоком охлаждении.

Указанные реакции алюминийорганических пероксидов являются основными в схеме последовательного окисления трех Al—C-связей триалкилаланов. Для определения вклада каждой из таких реакций в возбуждение ХЛ было более подробно исследовано окисление диоксида [53], так как это АОС имеет только одну неокисленную Al—C-связь [55]. Тщательная очистка этого соединения показала, что при его окислении наблюдается только активированная ХЛ; это связано с малым выходом люминесценции первичного эмиттера ХЛ. Наличие свечения после удаления кислорода из раствора через некоторое время от начала окисления диоксида позволило установить, что ХЛ возбуждается не на стадии образования пероксида



а при взаимодействии пероксида с исходным АОС:



Удаление кислорода (рис. 6) приводит лишь к ускорению спада интенсивности свечения, так как расход пероксида происходит в отсутствие источника его генерации (стадия (6)) [51]. Участкам спада интенсивности ХЛ и концентрации алюминийорганического пероксида в полулогарифмических координатах отвечают прямые линии с одинаковым наклоном, $k = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ [53]. Отношение констант скоростей окисления первой, второй и третьей Al—C-связей триэтилалюминия, равное 100 : 25 : 0,96 [52, 54, 55], указывает на возможность одновре-

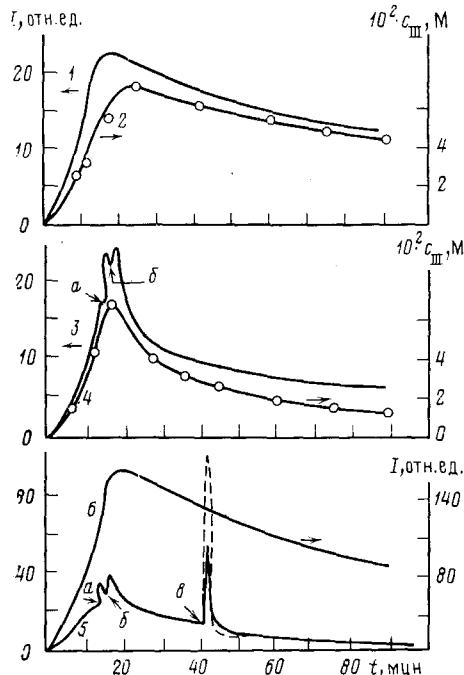


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость от времени интенсивности ХЛ (1, 3, 5, 6) и концентрации пероксида $\text{Al}(\text{OR})_2(\text{OOR})$ (III) (2, 4) при окислении раствора диоксида ($0,3 \text{ M}$) в толуоле при 20° [51]: 1, 2 — при постоянном барботаже воздуха; 3, 5 — отмечены моменты выключения барботажа воздуха (а), включения барботажа аргона (б), добавления диоксида (сплошная линия) иmonoоксида (пунктир) (в); 6 — интенсивность ХЛ при добавлении активатора ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

Рис. 7. Зависимости интенсивности ХЛ от времени при окислении растворов $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{AlC}_2\text{H}_5$ в толуоле в замкнутом объеме (20 мл) в режиме постоянно убывающей концентрации растворенного O_2 (концентрация 9,10-дигромантрацена [ДБА] = 10^{-4} M ; 20°C) при разных начальных концентрациях диоксида: 1, 5 — 10^{-1} M , 2 — $2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 3 — $2 \cdot 0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, 4 — $1 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; кривые 1—4 — окисление кислородом

Рис. 8. Влияние добавки ингибитора при окислении 10^{-1} M раствора $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{AlC}_2\text{H}_5$ в толуоле на интенсивность ХЛ (1) и на скорость поглощения O_2 (2); [ДБА] = 10^{-4} M , 20°C , объем раствора 10 мл, [In] = $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, τ_1 — момент добавления In , τ_2 — момент окончания периода индукции

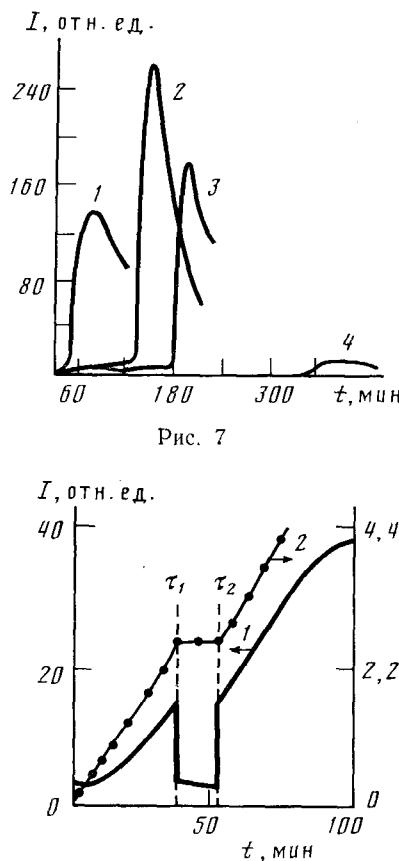
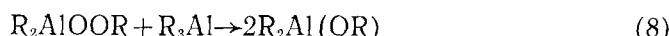


Рис. 8

менного присутствия в растворе диоксида, оксида и малого количества триэтилалюминия и их соответствующих пероксидов в начальный момент процесса окисления триэтилалюминия. Учитывая это и данные по ХЛ при окислении диоксида, а также факт усиления яркости ХЛ при добавлении оксида и триэтилалюминия в раствор после удаления O_2 (см. рис. 6), можно сделать вывод, что ХЛ при окислении триэтилалюминия, возбуждается в брутто-реакциях (1), (2), (3) и также, возможно, в реакции:



Корректность идентификации указанных реакций алюминийорганических пероксидов с АОС в качестве источников возбуждения ХЛ при окислении АОС кислородом подтверждается данными работы [56], где зарегистрирована ХЛ при взаимодействии триизобутилалюминия со

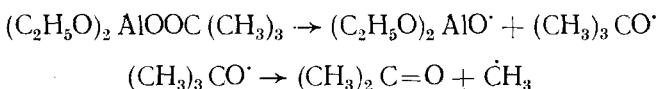
стабильным пероксидом $(C_2H_5O)_2AlOOOC(CH_3)_3$. Кинетическая зависимость интенсивности ХЛ в этом случае имеет более простой вид (без максимумов), так как здесь расход алюминийорганического пероксида не осложнен процессом накопления пероксида, как при окислении АОС кислородом. Кислород в хемилюминесценции АОС, как оказалось, играет двойственную роль. С одной стороны, он необходим для возбуждения ХЛ, как источник пероксидов, с другой — он дезактивирует свечение [51, 53]. Последнее свойство кислорода проявляется в уменьшении интенсивности ХЛ при замене воздуха на чистый кислород [51], а также в наличии индукционного периода, предшествующего возникновению более яркой ХЛ при окислении диоксида в режиме постоянно убывающей концентрации растворенного O_2 (см. рис. 7) [53].

Добавление ингибиторов радикальных реакций (дифениламина или дифенилпикрилгидразина) не влияет на ХЛ при окислении АОС [51], хотя известно, что эти добавки подавляют ХЛ при окислении углеводородов [3]. Использование более эффективной ловушки свободных радикалов — гальвиноксила (I_{P}) [53] вызывает появление индукционных периодов перед возникновением ХЛ (при добавлении I_{P} до начала подачи O_2 в раствор) или резкое падение интенсивности ХЛ и прекращение поглощения O_2 (если I_{P} добавлялся в условиях разгорания ХЛ) (рис. 8). На основании того, что добавление I_{P} приводит не к полному исчезновению ХЛ, авторы заключили [53], что ХЛ при окислении диоксида кислородом возбуждается в двух типах реакций: свободнорадикальных и молекулярных. Отметим, что факт образования свободных радикалов при взаимодействии алюминийорганических пероксидов с АОС был однозначно доказан лишь недавно в работе [57], где исследован темновой процесс.

2. Термолиз алюминийорганических пероксидов

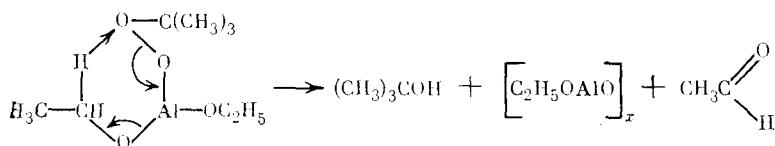
Кроме реакции с АОС, существует другой путь расхода алюминийорганического пероксида (АОП) в растворе: термический распад [58–60]. Возможность возбуждения ХЛ в этом процессе исследована в [56] на примере термолиза раствора стабильного пероксида $(C_2H_5O)_2AlOOOC(CH_3)_3$ в толуоле, не содержащем O_2 . Этот процесс действительно сопровождается ХЛ, интенсивность которой растет с увеличением температуры и концентрации АОП. При постоянной температуре кинетическая зависимость ХЛ состоит из двух участков свечения (рис. 9); на первом участке вслед за всплеском ХЛ в результате добавления АОП в растворитель происходит падение яркости свечения, на втором — наблюдается резкий подъем интенсивности ХЛ до максимума, и затем длительный спад. Кинетическая зависимость аналитической концентрации АОП имеет более простой вид (рис. 6, кривая 2), т. е. менее информативна.

Наличие двух участков термолиза свидетельствует о сложности процесса термолиза, который в литературе по данным темновых исследований интерпретируется двояко: как гетеролитический [57] или гомолитический [58]. Второй участок кинетической зависимости ХЛ (рис. 9), резкий подъем которого имеет вид, характерный для индукционного распада органических пероксидов, связывают [56] с реакциями свободных радикалов — продуктов одновременного разрыва $O-O$ - и $Al-O$ -связей в алюминийорганическом пероксиде в соответствии с данными исследования темнового процесса [58]:



Константа скорости термолиза АОП, рассчитанная в [56] из наклона линейной анаморфозы второго участка графика зависимости интенсивности ХЛ от времени (рис. 9, б), совпадает с величиной $k=7,4 \cdot$

$\cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$ ($T=353$ К), полученной в [58] из темновых измерений кинетики распада этого же пероксида. Первый участок свечения (рис. 9) отнесен [56] к расходу АОП в результате внутримолекулярного окисления этильного фрагмента в циклическом реакционноспособном комплексе, схема которого в соответствии с темновыми данными [57] может быть представлена следующим образом:



Как видно из приведенных выше схем термолиза, и при гомолитическом, и при гетеролитическом распаде АОП возможно образование альдегидов и кетонов, которые часто выступают в роли эмиттеров при окис-

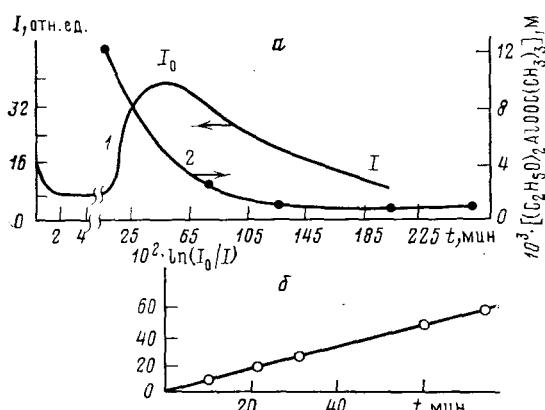


Рис. 9. *a* — Зависимость интенсивности ХЛ (1) и концентрации АОП (2) от времени при термическом распаде АОП ($1,2 \cdot 10^{-2}$ М) при 80°C (момент добавления АОП к толуолу, нагретому до 80°C , принят за начало отсчета времени); *б* — линейная аноморфоза участка ($I_0 - I$) рис. 9, *а*

лении углеводородов [2]. Спектры ХЛ при термолизе АОП содержат [56] три компоненты свечения с максимумами при 430, 510 и 550 нм, и если первые два могут быть отнесены к излучению возбужденных кетонов и альдегидов, то наличие длинноволновой компоненты свечения свидетельствует о более сложном механизме возбуждения ХЛ. В присутствии 9,10-дигромантрацена спектр ХЛ отвечает излучению возбужденного активатора.

Данные по ХЛ при термолизе АОП указывают, что при окислении АОС кислородом возбуждение ХЛ возможно в двух типах реакций: при взаимодействии с АОС — предшественником АОП или при термораспаде АОП.

3. Взаимодействие алюминийорганических пероксидов с водой

Недавно обнаружена еще одна разновидность хемилюминесценции МОС — при взаимодействии АОП с водой [61]. Добавление воды в раствор окисляющегося кислородом диоксида приводит к значительному усилению яркости ХЛ. Показано, что при окислении диоксида влажным воздухом из ряда высокотермических реакций, протекающих в этих условиях в растворе, только при реакции воды с АОП — промежуточным продуктом окисления диоксида генерируется ХЛ.

Этот вывод подтверждается данными работы [56], где обнаружена ХЛ при взаимодействии стабильного АОП с H_2O в отсутствие O_2 в рас-

творе (рис. 10). Предложены [56] два наиболее вероятных механизма возбуждения ХЛ при реакции АОП с водой: рекомбинация гидропероксидных радикалов с образованием промежуточного тетраоксида по аналогии с ХЛ при окислении углеводородов [9], а также реакция радикалов, содержащих Al. Возможность образования радикалов в этой системе косвенно подтверждается видом кинетической зависимости интенсивности ХЛ (рис. 10), имеющей резко выраженный пороговый характер.

Введение воды в систему в начале окисления триэтилалюминия или оксида не вызывает увеличение яркости ХЛ по сравнению с «сухим» окислением этих АОС ввиду быстрого расхода АОС за счет гидролиза, вследствие чего в растворе не накапливаются АОП: $(C_2H_5)_2AlOOC_2H_5$,

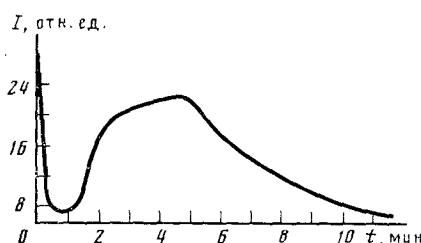


Рис. 10

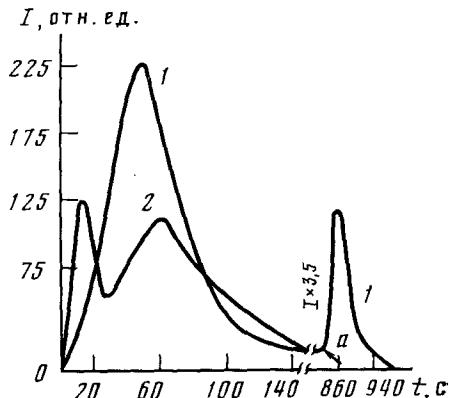


Рис. 11

Рис. 10. Зависимость интенсивности ХЛ от времени при добавлении H_2O в раствор АОП в толуоле после прогрева его в течение 220 мин при $80^\circ C$ и охлаждении (40 мин) до $25^\circ C$; $[AOП]_0 = 10^{-3} M$, $[H_2O] = 1 M$

Рис. 11. Зависимость интенсивности ХЛ от времени при окислении $1,8 \cdot 10^{-2} M$ раствора триэтилалюминия в толуоле в присутствии активатора $[\text{ДБА}] = 10^{-4} M$: 1 — окисление сухим воздухом (с добавлением 10 мл H_2O в момент a), 2 — влажным воздухом

$(C_2H_5O)_2AlOOC_2H_5$. Несомненно, что эти высокореакционноспособные АОП должны при реакции водой излучать более яркий свет, чем при реакции $(C_2H_5O)_2AlOOC(CH_3)_3$ или $(C_2H_5O)_2AlOOC_2H_5$. Наблюдать эту ХЛ, видимо, будет можно при низких температурах, когда эти указанные пероксиды накапливаются [52, 54] в больших количествах.

При введении воды на более поздних стадиях окисления триэтилалюминия наблюдается [61] вспышка ХЛ, так как в это время в результате последовательного окисления Al-C-связей в растворе накапливается относительно стабильный пероксид $(C_2H_5O)_2AlOOC_2H_5$ (рис. 11). Яркость ХЛ при реакции этого пероксида с водой позволяет использовать ее для количественного селективного определения АОП в растворе. Общепринятое иодметрическое титрование позволяет определять до $10^{-3} M$ пероксида, а по линейной зависимости интенсивности ХЛ от концентрации АОП удается регистрировать $1,2 \cdot 10^{-5} M$ пероксида при $[\text{ДБА}] = 10^{-3} M$. Увеличение $[\text{ДБА}]$ на порядок позволяет зафиксировать $10^{-6} M$ пероксида в растворе.

4. Окисление кислородом комплексов АОС

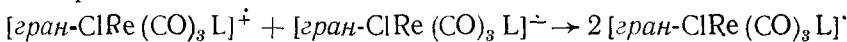
Было найдено [62], что добавление $Ru(bipy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$ в раствор значительно увеличивает яркость ХЛ при окислении АОС кислородом. Установлено, что взаимодействие соединения рутения с АОС с триизобутилалюминием, триэтилалюминием, дизобутилалюминийгидридом приводит к образованию растворимого в толуоле и хлористом метилене комплекса АОС с $Ru(bipy)_3Cl_2$. Совпадение спектров поглощения и ФЛ

полученного комплекса показало, что рутений сохраняет свою степень окисления. Комплексообразование сопровождается выделением газообразных алканов и образованием алюмооксанов — продуктов взаимодействия кристаллизационной воды соединения рутения с АОС. В зависимости от соотношения количеств АОС и исходного соединения рутения, образующийся комплекс содержит в качестве лиганда исходное АОС или алюмооксальное соединение.

Процесс окисления кислородом гомогенного раствора комплекса $[\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2(\text{AOC})_n]$ сопровождается яркой красной ХЛ, которую можно наблюдать невооруженным глазом [62]. Сравнение спектров ХЛ и ФЛ окисляемого раствора показывает, что эмиттером ХЛ является возбужденный комплекс $[\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2(\text{AOC})_n]$. Отличие формы кинетических кривых ХЛ при окислении свободных АОС и их комплексов с рутением не является достаточным аргументом в пользу возбуждения эмиттера ХЛ в элементарном акте окисления, а не за счет простой сенсибилизации, в связи со сложностью установления точного состава лиганда, входящего в комплекс.

4. Электрохемилюминесценция раствора карбонила рения

Анализируя материал по возбуждению ХЛ в редокс-реакциях МОС в растворе, можно констатировать, что эмиттерами свечения являются не сами МОС, а либо органические продукты их реакций, либо сенсибилизаторы, вводимые дополнительно в зону реакции. Не исключена, правда, возможность излучения света возбужденными частицами вида $\text{RC}-\text{Al}=\text{O}$ или им подобными, образующимися при окислении АОС. Поэтому особый интерес вызывает обнаруженная в работе [63] ХЛ, в которой в качестве эмиттера свечения надежно идентифицировано МОС рения. Генерацию частиц — участников химической реакции, приводящей к возбуждению карбонильного соединения рения $\text{гран}-\text{ClRe}(\text{CO})_3\text{L}$ (где L — 1,10-фенантролин или 4,7-дифенил-1,10-фенантролин), осуществляли электрохимически. Процесс вели на Pt-электродах, путем циклического электролиза при изменении потенциала в пределах от +1,3 до —1,3 В (растворитель ацетонитрил). Эмиттер свечения возбуждается при аннигиляционном взаимодействии анион- и катион-радикалов — продуктов электрохимического восстановления и окисления исходного соединения рения согласно:



Сравнением спектров электрохемилюминесценции и ФЛ исследуемого раствора показано, что эмиттером свечения является возбужденное МОС.

V. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Люминесценцией сопровождаются протекающие в газовой фазе реакции АОС с синглетно-возбужденным молекулярным кислородом и с атомами O и N. Удивительно, но впервые газофазная хемилюминесценция АОС была обнаружена и исследована [64—66] не в лабораторных условиях, а в околосземном космическом пространстве. Это свечение использовалось для изучения геофизических характеристик атмосферы (движение ветра, турбулентность, молекулярная диффузия). С этой целью жидкий триметилалюминий (1,1 кг) [64] или его смесь с триэтилалюминием (20%) [65] загружали в сосуд, содержащий азот под давлением 25 атм. Испарение АОС проводили в сумерках с ракеты, запущенной на высоту 85—160 км, при скорости полета 1 км/с. В результате образовывалось хемилюминесцирующее облако голубовато-зеленого цвета. Распыление жидких АОС оказалось более удобным для геофизических исследований, чем горящая смесь, содержащая нитрат цезия, порошкообразные металлические Al и Mg [64, 65].

Квантовый выход свечения колебался от 0,3 до 0,6 фотонов на молекулу триметилалюминия. Форма светящегося облака напоминала цилиндр протяженностью 20 км и диаметром 1,5 км. Это облако излучало суммарно $10^{10.8}$ эрг/с энергии, что эквивалентно 2 кВт; мощность излучения падала во времени в соответствии с кинетической кривой, имеющей один диффузионный максимум [64].

Одновременно с регистрацией ХЛ проводили измерение кинетических и спектральных параметров ФЛ облака, возбуждаемой солнечными лучами, направленными из-за горизонта. Спектральная интенсивность этой ФЛ позволяет определять температуру верхних слоев атмо-

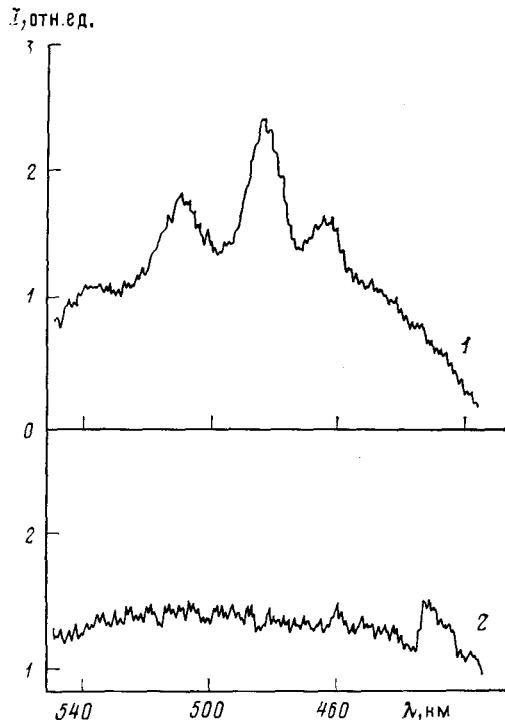


Рис. 12. Спектры излучения, наблюдаемого при распылении с ракеты триметилалюминия в околоземном космическом пространстве: 1 — спектр ФЛ возбуждается солнечными лучами (высота 138 км), 2 — спектр ХЛ (высота 92 км)

сферы. Установлено [65], что в качестве эмиттера этой ХЛ выступает AlO_2^* , излучение которого регистрировалось в виде диффузной кривой (рис. 12). Эмиттер возбуждается в реакции промежуточного продукта AlO с атомами кислорода, которые находятся в верхних слоях атмосферы: $\text{AlO} + \text{O} \rightarrow \text{AlO}_2^* \rightarrow \text{AlO}_2 + h\nu$

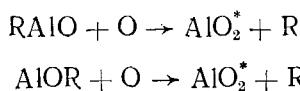
Наличие интермедиата в этой системе (AlO) подтверждается регистрацией его сине-зеленой ФЛ (рис. 12), возбуждаемой солнечными лучами. Авторы [65] предполагали два возможных пути образования AlO — по реакции триметилалюминия с атомным или с молекулярным кислородом.

Выяснение относительных вкладов реакций различных состояний кислорода в газофазную ХЛ проводили уже в лабораторных исследованиях [67]. В этих экспериментах пары АОС вводили в оптически прозрачную камеру, через которую прокачивали смешанный с газом-носителем (аргон) молекулярный кислород, предварительно активированный микроволновым разрядом; такой газовый поток содержит молекулы $\text{O}_2(a^1\Delta)$, $\text{O}_2(b^1\Sigma)$ и атомы O. Состав этой смеси варьировали путем удаления атомов O в реакции с HgO -зеркалом, наносимым вблизи разрядника, или введением паров воды, селективно удаляющих

$O_2(b^1\Sigma)$. Показано [67], что наличие атомов О не обязательно для возбуждения ХЛ триметилалюминия, т. е. что ХЛ в верхних слоях атмосферы может быть вызвана как синглетно-возбужденным кислородом $O_2(a^1\Delta)$, так и атомами О. Без предварительной активации кислорода свечение не регистрируется. Таким образом, хемилюминесценция АОС в газовой фазе, в отличие от жидкотвердой, не возбуждается при реакции с молекулярным кислородом в основном состоянии.

В дальнейших работах [68, 69] рассматривали только реакцию триметилалюминия с атомами кислорода. Было подтверждено отсутствие ХЛ в реакции триметилалюминия с неактивированными молекулами кислорода [68]. Авторы [68] пришли к выводу, что процесс рекомбинации вида $AlO + O \rightarrow AlO_2^*$, предложенный в [64–66] в качестве возбуждающей стадии, имеет слишком малую скорость по сравнению со скоростью эмиссии света из хемилюминесцирующего облака, чтобы быть источником генерации ХЛ. Они же предположили, что эмиттером ХЛ является не AlO_2^* , а AlO^* .

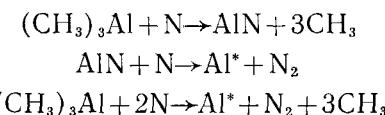
В исследовании [69], предпринятом с целью устранения этих противоречий, было подтверждено, что константа скорости излучения действительно слишком велика для рекомбинационного типа реакций. Однако эмиттером ХЛ и здесь идентифицирован AlO_2^* ; последнее установлено с применением спектральной техники высокого разрешения (до 0,05 нм). Для объяснения несоответствия скоростей излучения и генерации ХЛ авторы [69] предположили существование другого интермедиата, который, реагируя с атомами О, дает AlO_2^* :



Более выгодным энергетически считается первый процесс. В случае реакции триметилалюминия таким интермедиатом предполагается H_3CAIO . Константа скорости образования эмиттера по предлагаемой схеме составляет $10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$.

Розовато-белая ХЛ при реакции триметилалюминия с атомами N, полученными активированием азота, найдена в [69]. Спектр ХЛ состоит из хорошо разрешенных полос, среди которых преобладают компоненты в красной и фиолетовой областях спектра. Излучение, обусловленное CN и C₂, группировалось при 431,4 и 516,5 нм. Было идентифицировано и излучение от Al при 507,8 и 572,6 нм. Переходы Al(I) проявляются при 309; 394,4 и 396,1 нм.

На основании указанных спектральных данных установлен механизм ХЛ, согласно которому все метильные радикалы в молекуле триметилалюминия отщепляются от алюминия; в результате происходит возбуждение остающегося атома алюминия. Наиболее вероятный источник энергии возбуждения — рекомбинация атомов азота $2N \rightarrow N_2$, при которой выделяется 9,76 эВ. Для разрыва трех Al—C-связей требуется энергия ~9 эВ; энергия возбуждения атома Al равна 4 эВ. Предложена следующая схема возникновения ХЛ:

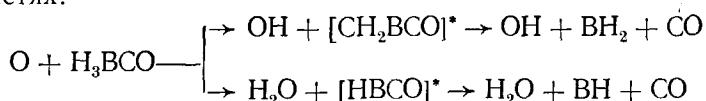


Существование интермедиата AlN доказано по наличию излучения при 507,8 и 527,6 нм [69].

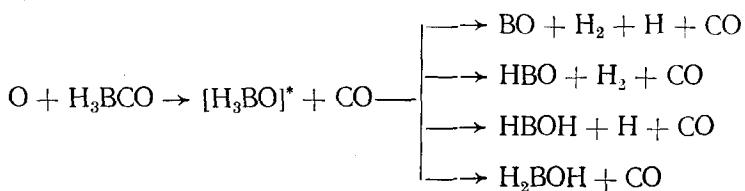
Обнаружена ХЛ и при реакциях карбонила бора с атомами О и N. Имеется лишь одна работа по ХЛ бороганических соединений [70]. Была использована техника, аналогичная применяемой при исследовании ХЛ АОС, дополненная масс-спектрометрическим блоком для определения состава и количества стабильных продуктов или интермедиатов реакции. Введение комплекса H_3BCO в поток атомов О (в отсутствие O_2) вызывало темно-голубую ХЛ в области 270–390 нм. Эмиттером ХЛ

определен BO^* (переход $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$), максимальное излучение осуществлялось с уровнем $v'=4$ и $v'=5$, но была также обнаружена эмиссия и с уровнем с $v'=11$ и выше. Кроме этого, проявлялась и очень слабое свечение частиц OH ($A \rightarrow X$) при 306,4 и 307,7 нм. В присутствии O_2 , когда атомы O генерировались электрическим разрядом в смеси $\text{He}-\text{O}_2$, ХЛ имела ярко-розовый цвет. Ее диффузный спектр был в основном обусловлен излучением BO_2^* , хотя здесь также имела место и эмиссия BO^* .

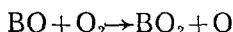
Для объяснения наблюдаемых масс-спектров, ХЛ и стехиометрии реакции авторы [70] предположили, что происходит разрушение H_3BCO посредством двух возможных механизмов инициирования. По первому из них, атомы O удаляют атомы водорода из H_3B -групп; остающиеся фрагменты быстро реагируют с атомами O , давая высоковозбужденный BO , излучение которого и обуславливает ХЛ в видимой и ближней УФ-области:



Второе возможное направление инициирующей стадии включает прямую атаку атомами O на атомы бора с освобождением CO-групп:



Образование BO_2 осуществляется по реакциям:



Наблюдаемая ХЛ обусловлена двумя последними реакциями.

Взаимодействие H_3BCO с атомами N вызывает голубовато-зеленую ХЛ, которая не могла быть связана с примесями кислорода. Авторы работы [70] считают, что эта ХЛ не обусловлена возбуждением BN , излучательные переходы (${}^3\Pi \rightarrow {}^3X^{\prime}\Pi$) которого при 340—400 нм регистрировались при введении BCl_3 в поток активированного азота. Механизм этой реакции более сложен, чем в системе $\text{H}_3\text{BCO}-\text{O}$. Предполагается также возможность катализа одним из интермедиатов реакции рекомбинации атомов азота.

Изучена ХЛ при реакциях карбонилов Ni , Fe , Cr , W , Mn , Co , с атомами O , H , N и атомами инертных газов (Ar , He , Ne) в метастабильных состояниях. Одним из интересных аспектов применения карбонилов металлов является газофазная низкотемпературная (20—150°С) генерация ими атомов металлов в химических реакциях [71—74], при действии электрических разрядов [75—77] и при их фотолизе [78—80]. Во всех этих процессах часть атомов металлов образуется в возбужденном состоянии, что приводит к появлению визуально наблюдаемого свечения. Получена лазерная генерация на атомах Fe и Ni в УФ- и ИК-области спектра при действии на карбонилы этих металлов разрядов со сдвоенным электрическим импульсом [75] и при импульсном фотолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [80]. Ниже рассмотрены только работы, в которых возбужденные состояния возникали лишь в результате химических реакций.

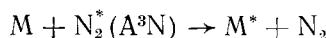
Хемилюминесценция наблюдается при взаимодействии ряда карбонилов металлов $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ с атомами N [71, 72] и (для первых шести карбонилов также) с атомами O [72]. Свечение также зафиксировано в реакции карбонилов никеля и железа с атомами инертных газов Ar , He , Ne в метастабильных состояниях. Все эти реакции проводили при

понижением (несколько мм рт. ст.) давлении; они сопровождались излучением возбужденных состояний нейтральных атомов металлов M. На стенках реакторов при этом осаждались пленки металла.

Эмиссионные спектры яркой голубой ХЛ при взаимодействии карбонилов металлов с атомами азота состоят исключительно из линий излучения нейтральных атомов [71]. В работе [72], кроме того, отмечена интенсивная группа полос при 520 нм в случае реакций $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{H}$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{N}$; она отнесена к излучению Mo_2^* . Сплошной спектр на основе реакционных кинетических и спектроскопических данных приписан излучению MCO^* . Механизм возбуждения ХЛ в реакции с атомами N включает ряд последовательных стадий разложения карбонила



до образования свободного атома металла. Возбуждение атомов металла происходит при столкновениях с молекулами азота в метастабильных состояниях:



Последние образуются в реакции трехатомной рекомбинации и имеют малое время жизни из-за деструкции на стенах реактора.

Таблица 2

Хемилюминесценция и электрхемилюминесценция МОС

Элемент	Соединение	Второй реагент	Среда
Li	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	O_2	тв, ж
Li	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	пероксиды (бензоила, лаурила, <i>трет</i> -бутила)	ж
Na	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$	O_2	тв
K	$\text{C}_6\text{H}_5\text{K}$	O_2	тв
Mg	RMgX , XRMgX	O_2	ж
Mg	RMgX	пероксиды (бензоила, этила, диацетила), триэтил бензола, хлороформ, четыреххлористый углерод, алифатические нитросоединения, пикрилхлорид	ж
Mg	RMgX	электролиз	ж
Ca	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CaI}$	O_2	ж
Al	$\text{R}'\text{Al}$, $\text{R}'\text{AlCl}$, $\text{R}'\text{AlCl}_2$, $\text{R}'_2\text{AlH}$, $[\text{R}'\text{AlH}_2]\text{Li}$, $[(\text{R}_3\text{Al})_n\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2]$, $[(>\text{Al}-\text{O}-\text{Al}<)_n\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2]$	O_2	ж
Al	$\text{R}'_3\text{Al}$, $(\text{R}'\text{O})_2\text{AlR}'$	$(\text{R}'\text{O})_2\text{AlOOR}'$	ж
Al	$(\text{R}'\text{O})_2\text{AlOOR}'$	H_2O , термолиз	ж
Al	$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	$\text{O}_2(a^1\Delta)$, O, N, He, Ar, Ne	г
B	H_3BCO	O, N	г
Mo	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	O, N, H, Ar, He, Ne	г
Cr	$\text{Cr}(\text{RO})_6$	O, N, H, Ar, He, Ne	г
W	$\text{W}(\text{CO})_6$	O, N, H, Ar, He, Ne	г
Mn	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	O, N, H, Ar, He, Ne	г
Fe	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	O, N, H, Ar, He, Ne	г
Co	$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$	O, N, H, Ar, He, Ne	г
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	O, N, H, Ar, He, Ne	г
Re	гран-ClRe(CO) ₃ L	электролиз	ж

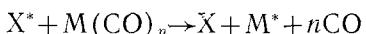
Обозначения: тв — твердая фаза, ж — раствор, г — газ; радикалы R — алкилы, арилы; R' — алкилы C_2-C_8 , в реакции с O_2 дополнительно изокамфенил, миртанил, [3-(3-циклогексенил)этил]; L — 1,10-Фенантролин или 4,7-дифенил-1,10-фенантролин.

Аналогичная схема ступенчатого разложения карбонила предложена авторами работы [72], но они возбуждение атомов металлов объясняют сохранением энергии, которой металлы обладают в карбонильном комплексе, при отщеплении CO-групп. В работе [72] ХЛ, возникающая при реакции $M(CO)_n + O$, отнесена к излучению MO^* . Это свечение наблюдается для всех исследованных карбонилов металлов (Cr, W, Fe), кроме соединения Mo. Образование эмиттера MO^* предполагается в результате непосредственного взаимодействия атомов кислорода и атомов металла, образующихся при отщеплении CO-лигандов от карбонила. Сравнением констант скоростей полной реакции $M(CO)_n + O \rightarrow$ продукты с константами ХЛ-реакции показано, что часть (несколько процентов) актов полной реакции ведут к образованию веществ в возбужденном состоянии. Каких-либо отличий в реакции $M(CO)_n + H$ по сравнению с реакцией $M(CO)_n + N$ (или O) в [72] не сообщается.

Реакция карбонилов Fe и Ni с метастабильными атомами $Ar^*(^3P_2)$, $Ne(^3P_2)$, $He(2^3S)$, полученными при микроволновом разряде в полом катоде, сопровождается легко наблюдаемой глазом ХЛ [73, 74] голубого (для $Fe(CO)_5$) или красновато-голубого (для $Ni(CO)_4$) цвета. Характерные четкие линии спектра отнесены к излучению нейтральных атомов металлов. Полосы излучения N_2 и OH^- обусловлены свечением фоновых примесей. Слабые полосы между 450 и 500 нм в спектре реакции $Ne^* + Ni(CO)_4$ обусловлены (0,0)- и (0,1)-переходами возбужденного CO^+ , образующегося при ионизации:



Интенсивность ХЛ в реакциях обоих карбонилов описывается линейными зависимостями от концентрации метастабильных атомов X и давления карбонила (в области малых давлений). Кинетические измерения показали, что образование возбужденных состояний металла осуществляется в бимолекулярном процессе:



Авторы [73, 74] нашли отличия в спектрах излучения атомов металлов, возбужденных химическим путем и в дуговом разряде.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из сводной табл. 2, способностью к хемилюминесценции обладают органические соединения пятнадцати элементов I—III, VI—VIII групп периодической системы. Однако мы полагаем, что ХЛ является более общим свойством МОС, так как соединения большинства элементов еще не испытаны в этом плане, а имеющиеся в литературе отрицательные результаты относятся к попыткам зафиксировать ХЛ невооруженным глазом. Нам представляется, что табл. 2 отражает только небольшую часть возможных новых хемилюминесцентных реакций МОС¹.

Если обратиться к энергетике реакций, можно констатировать, что все известные светоизлучающие реакции МОС высокоэкзотермичны, но далеко не все высокоэкзотермичные реакции МОС сопровождаются ХЛ. В реакциях с кислородом важную роль в возбуждении свечения играют, по-видимому, процессы с участием металлорганических пероксидов. Но этот вывод требует дополнительных экспериментальных подтверждений. Так, совершенно не изучена ХЛ при реакциях органических соединений элементов I группы с кислородом. Если участие промежуточных пероксидов в возбуждении хемилюминесценции АОС в растворе показано достаточно достоверно, то для реагентов Гриньара это пока лишь предложение, не подкрепленное экспериментальными данными.

¹ Подтверждением этого является появившаяся за время подготовки обзора к печати работа: Булгаков Р. Г., Майстренко Г. Я., Яковлев В. Н., Кулешов С. П., Толстиков Г. А., Казаков В. П. Докл. АН СССР, в печати. В этой работе хемилюминесценция обнаружена для органических соединений металлов — представителей всех групп периодической системы Д. И. Менделеева.

На примере изучения влияния ингибиторов на кинетику ХЛ при окислении АОС в растворе показаны возможности ХЛ-метода в выявлении механизма сложного процесса автосокисления МОС. Что касается вопроса об участии свободных радикалов в возбуждении ХЛ реактивов Гриньера, то совокупность результатов по прямой регистрации этих частиц методом ЭПР при окислении фенилмагнийбромида кислородом и по влиянию магнитного поля на это свечение можно интерпретировать как доказательство свободнорадикального механизма. Необходимо, однако, дополнительно исследовать влияние на эту ХЛ добавок ловушек свободных радикалов гальваниоксила. Как отмечено в [40], в этом случае появляются индукционные периоды окисления реактивов Гриньера.

Остались пока не исследованными сопровождающиеся яркой ХЛ реакции этих МОС с другими окислителями, кроме органических пероксидов. Среди новых типов ХЛ-реакций МОС отметим свечение в процессе термолиза и гидролиза алюминийорганических пероксидов в растворе, анигиляционную электрохемилюминесценцию растворов карбонила рения, газофазную ХЛ, возбуждающуюся в реакции карбонилов металлов с атомами азота, водорода, кислорода, инертных газов в метастабильных состояниях. Интересно отметить различие механизмов ХЛ при окислении кислородом триалкилаланов в газовой фазе и растворе. В растворе ХЛ возбуждается вследствие реакции АОС с молекулярным кислородом, находящимся в основном триплетном состоянии. В газовой фазе ХЛ обязана реакциям синглетно-возбужденного кислорода.

Хемилюминесценция МОС находит практическое применение. Интересно использование газофазной ХЛ алюминийорганических соединений для исследования геофизических характеристик околоземного космического пространства. Хемилюминесценция при окислении АОС кислородом в растворе и свечение, возникающее при введении воды в эту систему, привлекают возможностью их использования для контроля процесса промышленного синтеза жирных спиртов на стадии получения аллоксидов окислением триалкилаланов. Измерение кинетической зависимости интенсивности ХЛ позволяет проследить за всеми основными превращениями при окислении триэтилалюминия. Введение воды в систему окисляющегося АОС позволяет надежно фиксировать начало и конец процесса окисления третьей Al—C-связи триалкилалана.

Резюмируя представленный материал, можно выделить несколько основных аспектов дальнейшего развития исследований ХЛ МОС. Во-первых, это изучение механизма нетривиального пути редокс-реакций МОС с образованием возбужденных состояний. Здесь решаются задачи установления механизма световых брутто-процессов, определения эмиттера ХЛ, элементарного акта его возбуждения, выхода ХЛ, изучения влияния тушителей и т. д. Во-вторых, предстоит исследовать возможности использования ХЛ для изучения механизма темнового процесса, установления его природы (радикальная или молекулярная), получения кинетических характеристик, определения влияния ингибирующих или катализирующих добавок на механизм и кинетику процесса. Кроме того, может оказаться перспективным применение ХЛ для анализа как самих МОС, так и других веществ, взаимодействующих с МОС или находящихся в зоне реакции. Наконец, необходимо всестороннее изучение возможности создания методов хемилюминесцентного контроля промышленных процессов с участием МОС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Р. Ф. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1130.
2. Васильев Р. Ф., Вичутинский А. А. Докл. АН СССР, 1962, т. 145, с. 1301.
3. Шляпинтох В. Я., Карпухин О. И., Постников Л. М. Хемилюминесцентные методы исследования медленных процессов. М.: Наука, 1966.
4. Belykov V. A., Vassiljev R. F. Photochemistry and Photobiology, 1970, v. 11, p. 179.
5. Казаков В. П. Хемилюминесценция уранила, лантанондов и *d*-элементов. М.: Наука, 1980.
6. Паписова В. И., Шляпинтох В. Я., Васильев Р. Ф. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 1416.

7. Возбужденные частицы в химической кинетике/Под ред. Борисова А. А. М.: Мир, 1973.
8. Бабко А. К., Дубовенко Л. Н., Луковская Н. М. Хемилюминесцентный анализ. Киев: Техника, 1966.
9. Васильев Р. Ф. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, с. 323.
10. McCapra F. Quart. Rev., 1966, v. 20, p. 485.
11. Wedekind E. Phys. Z., 1906, B. 7, S. 805.
12. Wedekind E. Ber., 1906, B. 4, S. 417.
13. Толстиков Г. А., Юрьев В. П. Алюминийорганический синтез. М.: Наука, 1979.
14. Hobo P. A., Coldiroc D. C., Vernon H. N., Ashton A. T. Chem. Eng. Progr., 1962, v. 58, № 5, p. 85.
15. Харвуд Дж. Промышленное применение металлоорганических соединений. Л.: Химия, 1970.
16. Yoshifumi M., Hiromitsu S., Masa I., Osamu M. Appl. Phys. Letters, 1982, v. 40, p. 293.
17. Векшин Н. Л. Электронно-возбужденные состояния в химических реакциях. Научн. центр биол. исслед. АН СССР, Пущино, 1982, № 1585 (Деп.).
18. Gilman H., Zoellner E. A., Selby W. M. J. Amer. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 1957.
19. Pacewitz H. A., Gilman H. Ibid., 1939, v. 61, p. 1603.
20. Bardsley R. L., Hercules D. M. Ibid., 1968, v. 90, p. 4545.
21. Панасенко А. А., Султанова Б. С., Козлов В. Г., Казаков В. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 470.
22. Wedekind E. Z. Wiss. Phot., 1907, B. 5, S. 29.
23. Wedekind E. Z. Chem. Zentr., 1906, B. 30, S. 920.
24. Dufford R. T., Calvert S., Nightingale D. J. Amer. Chem. Soc., 1923, v. 45, p. 2058.
25. Bremer T. H., Friedman H. Bull. Soc. Chim. Belg., 1954, v. 63, p. 415.
26. Heczko A. Chem. Zentr., 1911, B. 35, S. 1911.
27. Bolton H. Ph., Kerns D. R. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4651.
28. Moeller S. Arch. Pharm. Chem., 1914, v. 21, p. 449, p. 466
29. Schmidlin J. Ber., 1912, B. 45, S. 3172.
30. Späth E. Monatsh., 1915, B. 36, S. 4.
31. Lifschitz J. Helv. Chim. Acta, 1918, v. 1, p. 482.
32. Evans W. V., Dufford R. T. J. Amer. Chem. Soc., 1923, v. 45, p. 278.
33. Dufford R. T. Ibid., 1928, v. 50, p. 1822.
34. Evans W. V., Diepenhorst E. M. Ibid., 1926, v. 48, p. 715.
35. Thomas C. D., Dufford R. T. J. Opt. Soc. Amer., 1933, v. 23, p. 251.
36. Lifschitz J., Kalberer O. E. Z. Phys. Chem., 1922, B. 103, S. 393.
37. Dufford R. T., Nightingale D., Calvert S. J. Opt. Soc. Amer., 1924, v. 9, p. 405.
38. Dufford R. T., Nightingale D., Calvert S. J. Amer. Chem. Soc., 1925, v. 47, p. 95.
39. Berlman B. Handbook of Fluorescence Spectra Aromatic Compounds. N. Y.: Zinsser Academic Press, 1971, p. 342.
40. Рягов О. А., Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Кашин А. Н. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы. М.: Наука, 1981.
41. Саидеев Р. З., Салихов К. М., Маодин Ю. Н. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 569.
42. Франкевич Е. Л., Румянцев Б. М. Письма в ЖЭТФ, 1967, т. 6, с. 433.
43. Франкевич Е. Л., Соколик И. А. Химия высок. энергий, 1972, т. 6, с. 433.
44. Dufford R. T., Nightingale D., Gaddum L. W. J. Amer. Chem. Soc., 1927, v. 49, p. 1858.
45. Gaddum L. W., French H. E. Ibid., 1927, v. 49, p. 1295.
46. Åhnström G. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 463.
47. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. М.: Химия, 1974, с. 370.
48. Bolton Ph. H., Kearns D. R. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1896.
49. Толстиков Г. А., Минскер С. К., Булгаков Р. Г., Майстренко Г. Я., Кучин А. В., Джемилев У. М., Казаков В. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2653.
50. Толстиков Г. А., Булгаков Р. Г., Минскер С. К., Майстренко Г. Я., Кучин А. В., Джемилев У. М., Казаков В. П. В кн.: Всесоюз. совещ. «Роль металлоорганических соединений непереходных металлов в катализитических и функциональных превращениях органических веществ». Тезисы докл. Уфа, 1981, с. 3.
51. Толстиков Г. А., Булгаков Р. Г., Минскер С. К., Майстренко Г. Я., Кучин А. Я., Джемилев У. М., Казаков В. П. Химия высок. энергий, 1981, т. 15, с. 248.
52. Раззуев Г. А., Граевский А. И., Минскер С. К., Белова М. Д. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, с. 114.
53. Булгаков Р. Г., Минскер С. К., Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Казаков В. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 1747.
54. Александров Ю. А. Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений. М.: 1978.
55. Корнеев Н. Н. Химия алюминийорганических соединений. М.: Химия, 1979, с. 218.
56. Минскер С. К., Булгаков Р. Г., Толстиков Г. А., Додонов В. А., Степовик Л. П., Джемилев У. М., Казаков В. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2413.
57. Додонов В. А., Степовик Л. П., Софонова С. М., Гришин Д. Ф. Журн. общ. хим., 1983, т. 53, с. 2527.
58. Анисимов Ю. Н., Иванчев С. С. Там же, 1971, т. 41, с. 2248.
59. Спирина И. В., Сергеева В. П., Масленников В. П., Вышинский Н. Н., Кокорев В. Н., Александров Ю. А. Там же, 1979, т. 49, с. 2509.

60. Додонов В. А., Степовик Л. П., Софронова С. М. Там же, 1981, т. 51, в. 12, с. 2730.
61. Булгаков Р. Г., Минсер С. К., Яковлев В. Н., Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Казаков В. П. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1983, с. 1402.
62. Булгаков Р. Г., Казаков В. П., Минсер С. К., Джемилев У. М., Толстиков Г. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 273, с. 617.
63. Luong J. C., Nadjoh L., Wrighton M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5790.
64. Rosenberg N. W., Golomb D., Allen E. F. J. Geophys. Res., 1963, v. 68, p. 3328.
65. Rosenberg N. W., Golomb D., Allen E. F. Ibid., 1963, v. 68, p. 5895.
66. Rosenberg N. W., Golomb D., Allen E. F. Ibid., 1964, v. 69, p. 1451.
67. Fontijn Å., Vree P. H. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 3377.
68. Kolb C. E., Gersh M. E., Herschbach D. R. Combust. Flame, 1975, v. 25, p. 31.
69. Golomb D., Brown J. H. Ibid., 1976, v. 27, p. 383.
70. Anderson G. K., Bauer S. H. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 1146.
71. Brennen W. R., Kisliakovsky G. B. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2695.
72. Becker K. H., Schurgers M. Angew. Chem., 1971, B. 83, S. 888.
73. Hartman D. C., Winn J. S. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2990.
74. Hartman D. C., Hollingsworth W. E., Winn J. S. Ibid., 1980, v. 72.
75. Chou M. S., Cool T. A. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 1551.
76. Объедков А. М., Жук Б. В., Домрачев Г. А. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1345.
77. Жук Б. В., Домрачев Г. А., Объедков А. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 1147.
78. Karny Z., Naaman R., Zare R. N. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 59, p. 33.
79. Gerrity D. P., Rotheberg L. J., Vaida V. Ibid., 1980, v. 74, p. 1.
80. Trainor D. W., Mani S. A. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 5481.

Институт химии Башкирского
филиала Академии наук СССР
Уфа