

Хемилюминесценция, создаваемая светом

Р.Ф.Васильев, Ю.Б.Цаплев

Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (495) 137–4101

Систематизированы результаты исследований хемилюминесценции, создаваемой светом. Рассмотрены условия превращения темновой химической реакции в хемилюминесцентную, представлены примеры фотосенсибилизированных и фотоиндуцированных процессов, а также аналитических применений фотосенсибилизированной хемилюминесценции.

Библиография — 161 ссылка.

Оглавление

I. Введение	1103
II. Фотосенсибилизированная хемилюминесценция	1104
III. Фотохимическое получение хемилюминесцентных реагентов	1110
IV. Фотоиндуцированная хемилюминесценция	1113
V. Аналитические применения	1115
VI. Заключение	1115

I. Введение

В темноте при обычной температуре электронное возбуждение не является рядовым событием для молекул — участников химических превращений. Однако если такое событие происходит, то оно имеет надежного свидетеля — свет. Как бы ни были сложны и неясны химические процессы, происходящие в реакторе, факт регистрации хемилюминесценции (ХЛ) однозначно указывает на то, что электронное возбуждение имеет место. Хемилюминесценция — замечательный пример перехода химической энергии в световую. Электронное возбуждение при хемилюминесценции происходит за счет энергии, выделяющейся в элементарном акте реакции на пути из активированного состояния к продуктам, и, вообще говоря, маловероятно. Соответственно, невелико и число известных хемилюминесцентных реакций.

Можно предположить, что воздействие света на реагенты или реакционную смесь (т.е. подвод дополнительной энергии) позволит преодолеть энергетические затруднения и превратить темновую реакцию в хемилюминесцентную. Действительно, за последние 40 лет были найдены реагенты, предварительное освещение которых приводит к возникновению ХЛ. Многообразие таких систем связано с разнообразием типов взаимодействия света с веществом и его химических последствий.

Целью данного обзора является систематизация результатов исследования хемилюминесцентных систем, созда-

ваемых действием света, их классификация и уточнение используемой для описания терминологии. Последнее обусловлено тем, что наряду с устоявшимися терминами, например, «фотосенсибилизированная ХЛ» (photosensitised CL), «фотохемилюминесценция», «светостимулированная ХЛ» (light-induced CL), встречаются также и экзотические: «оптически накачанная ХЛ» (optically pumped CL), «фото-запасаемая ХЛ» (photostoragechemiluminescence) и др.

Взаимодействие реагентов, входящих в состав хемилюминесцентной системы, приводит к продуктам или интермедиатам в электронно-возбужденном состоянии и испусканию света, поэтому все исходные составляющие хемилюминесцентной системы имеют право именоваться хемилюминесцентными реагентами. Для хемилюминесцентной реакции, протекающей в жидкой фазе, среди этих реагентов обычно можно выделить один, который по составу и структуре является предшественником первично-возбужденной частицы и эмиттера света.[†] Именно этот реагент вносит в хемилюминесцентную систему индивидуальные черты. Чтобы отличить данный реагент от остальных, его называют «хемилюминофором».[‡] Для ХЛ в жидкой фазе важными реагентами являются молекулярный кислород (его концентрация в аэрированном растворе варьирует от 0.2 (в H₂O) до 4 ммоль · л⁻¹ (в Et₂O)) и растворитель.

В обзоре рассмотрено фотосенсибилизированное окисление хемилюминофоров молекулярным кислородом. Значительное внимание уделено хемилюминофорам, получаемым фотохимически из предшественников при участии кислорода и растворителя, а также хемилюминесцентным

Р.Ф.Васильев. Доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИБФХ РАН. Телефон: (495)939–7358, e-mail: vasilev@sky.chph.ras.ru

Ю.Б.Цаплев. Доктор технических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (495)939–7358, e-mail: tsap_04@mail.ru
Область научных интересов авторов: хемилюминесценция, люминесценция, фотохимия.

Дата поступления 13 февраля 2006 г.

[†] Для хемилюминесцентных реакций в газовой фазе выделить такой реагент можно лишь в редких случаях, например, в реакции с участием летучих низкомолекулярных диоксетанов, обычным же будет «равноправное» участие в реакции всех реагентов хемилюминесцентной системы.

[‡] Этот термин, введенный по аналогии с «люминофорами» — веществами, светящимися под действием активирующего излучения, — все чаще встречается в литературе (см. ^{1–4}).

системам, в которых происходит внутримолекулярная фотоперестройка молекулы.

II. Фотосенсибилизированная хемилюминесценция

Молекулы и надмолекулярные структуры способны временно запастись энергией поглощенных квантов света, переходя в электронно-возбужденное состояние. Энергия возбуждения обычно теряется при безызлучательном переходе молекулы в основное состояние, однако в ряде случаев она может быть либо выделена в виде кванта люминесценции, либо передана другим молекулам — тушителям. В последнем случае люминесценция первично возбужденного соединения тушится. Вопрос о том, что происходит в системе, когда тушителем является растворенный кислород, был поставлен Каутским еще в 1930-х годах.⁵ Результатом изучения процесса тушения люминесценции кислородом явилось открытие синглетного кислорода⁶ и возникновение концепции «активных форм кислорода» (частиц $\text{OH}^\cdot$, $\text{O}_2\text{H}^\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $^1\text{O}_2$). Совместное изучение процессов фотоокисления⁵ и хемилюминесценции, как правило, наблюдавшейся при окислении,⁷ положило начало исследованию явления фотосенсибилизированной хемилюминесценции (ФСХЛ).

1. Фотоокисление

Фотоокислением по терминологии ИЮПАК называют реакции окисления, вызванные действием света. В наиболее общем виде это реакции, в которых реагент теряет электрон в результате поглощения фотона, а также реакции вещества с кислородом под действием света (при образовании химической связи между кислородом и веществом процесс называют фотооксигенацией).

Различают два типа фотосенсибилизированных окислительных процессов в жидкой фазе.⁸ К процессам типа I относятся реакции субстрата (RH, R) с сенсибилизатором, находящимся в электронно-возбужденном триплетном состоянии (^3S), или реакции фотоионизации; к процессам типа II — взаимодействие электронно-возбужденного сенсибилизатора с молекулой кислорода. Каждый тип процессов включает несколько видов реакций (табл. 1).

Ряд сравнительно простых тестов позволяет определить тип фотосенсибилизированного окислительного процесса в изучаемой системе.

1) Процесс образования синглетного кислорода ингибируется тушителями, среди которых наиболее известны 1,4-диазабикло[2.2.2]октан (DABCO), каротиноиды, азид натрия.

2) Радикальные процессы чувствительны к акцепторам (ловушкам) свободных радикалов.

3) Процесс свободнорадикального окисления зависит от температуры, а окисление с участием синглетного кислорода — нет.

4) Участие синглетного кислорода в реакции окисления можно подтвердить с помощью встречного синтеза с использованием химически полученного синглетного кислорода (например, из озонида трифенилфосфита $\text{P}(\text{OPh})_3\text{O}_3$).

5) Реакции с участием супероксид-иона чувствительны к супероксиддисмутазе.

6) Реакции с участием сольватированных электронов чувствительны к присутствию N_2O (ловушка).

Явление сенсибилизации, связанное с повышенной реакционной способностью молекулы в возбужденном состоянии, имеет место и тогда, когда сенсибилизатором является сам субстрат ($\text{S} = \text{RH}$). В этом случае процесс называют автосенсибилизацией.

Таблица 1. Классификация процессов фотосенсибилизированного окисления.

Тип I	Тип II
a. Свободнорадикальное окисление $^1\text{S}_0 + h\nu \longrightarrow ^1\text{S}^* \longrightarrow ^3\text{S},$ $^3\text{S} + \text{RH} \longrightarrow \text{SH}^\cdot + \text{R}^\cdot,$ $(\text{R}^\cdot + ^3\text{O}_2 \longrightarrow \text{ROO}^\cdot)$	a. Окисление с участием синглетного кислорода $^1\text{S}_0 + h\nu \longrightarrow \text{S}^* \longrightarrow ^3\text{S},$ $^3\text{S} + ^3\text{O}_2 \longrightarrow ^1\text{S}_0 + ^1\text{O}_2,$ $\text{RH} + ^1\text{O}_2 \longrightarrow \text{продукты}$
b. Окисление с переносом электрона $^1\text{S}_0 + h\nu \longrightarrow ^1\text{S}^* \longrightarrow ^3\text{S},$ $^3\text{S} + \text{R} \longrightarrow \text{S}^{\cdot-} + \text{R}^{+\cdot},$ $(\text{S}^{\cdot-} + ^3\text{O}_2 \longrightarrow \text{S} + \text{O}_2^{\cdot-},$ $\text{R}^{+\cdot} + \text{O}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{продукты})$	b. Окисление с переносом электрона $^1\text{S}_0 + h\nu \longrightarrow ^1\text{S}^* \longrightarrow ^3\text{S},$ $^3\text{S} + ^3\text{O}_2 \longrightarrow [^1\text{S}_0 \cdots ^1\text{O}_2]? \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{S}^{+\cdot} + \text{O}_2^{\cdot-},$ $\text{RH} + \text{O}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{продукты}$
c. Однофотонная ионизация $^1\text{S}_0 + h\nu \longrightarrow \text{S}^{+\cdot} + \text{e}^-,$	c. Окисление с образованием бирадикала $^1\text{S}_0 + h\nu \longrightarrow ^1\text{S}^* \longrightarrow ^3\text{S},$ $^3\text{S} + ^3\text{O}_2 \longrightarrow ^\cdot\text{SOO}^\cdot,$ $\text{RH} + ^\cdot\text{SOO}^\cdot \longrightarrow \text{продукты}$
или двухфотонная ионизация $^1\text{S}_0 + h\nu \longrightarrow ^1\text{S}^* \longrightarrow ^3\text{S},$ $^3\text{S} + h\nu \longrightarrow \text{S}^{+\cdot} + \text{e}^-$	

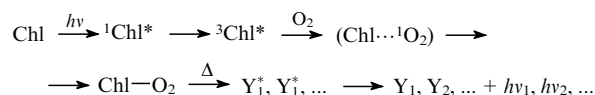
Примечание. $^1\text{S}_0$, $^1\text{S}^*$, ^3S — основное (невозбужденное), синглетное возбужденное и триплетное возбужденное состояния молекулы сенсибилизатора соответственно. В скобках даны дальнейшие возможные реакции.

2. Пигменты и красители

В 1951 г. было открыто длительное послесвечение фотосинтезирующих клеток хлореллы после их освещения светом 420–700 нм.⁹ Изучение этого явления было продолжено на более простых объектах. Было замечено,¹⁰ что красная ХЛ, наблюдаемая при смешивании раствора хлорофилла с раствором формальдегида в щелочном метаноле, усиливается после воздействия света на реакционную смесь. Длительное послесвечение было обнаружено¹¹ также в аэрированных растворах хлорофилла и феофитина.

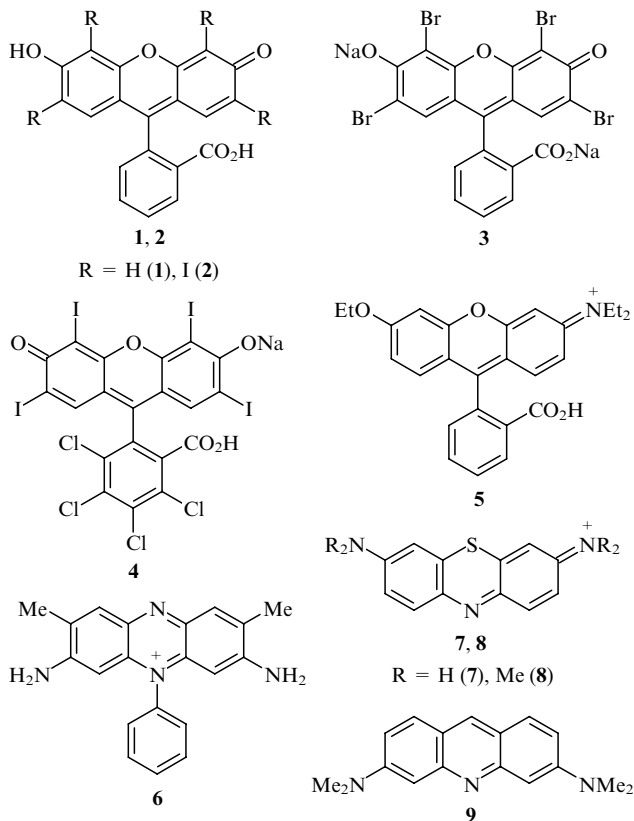
Подробное исследование ФСХЛ хлорофилла и его аналогов выполнено Красновским (мл.) с соавт.^{12–17} В обзоре¹⁷ были обозначены основные методические подходы к изучению ХЛ, создаваемой светом, и в первую очередь было предложено разделить процесс на фотохимическую и хемилюминесцентную стадии. Исследование фотохимической стадии включает определение спектра действия возбуждающего света, выяснение роли кислорода при фотооблучении и установление природы первичного фотопродукта. Для изучения хемилюминесцентной стадии впервые было предложено использовать термограммы зажигания ХЛ в ходе нагревания глубоко замороженных фотооблученных аэрированных растворов. Термограммы отражают участие в ХЛ (т.е. в «фототермохемилюминесценции») различных лабильных фотопродуктов.

Эффективность ФСХЛ хлорофилла мала — один излучаемый квант на 10^8 поглощенных. Общую схему ФСХЛ хлорофилла (Chl) можно представить следующей последовательностью реакций:



Кванты света испускают эмиттеры $Y_1, Y_2, \dots$ — продукты окисления хлорофилла.

Обнаружена и исследована ФСХЛ азириванных растворов флуоресцеина (1), эритрозина (2), эозина Y (3), бенгальского розового (4), родамина В (5), сафранина (6), тионина (7), метиленового голубого (8), акридинового оранжевого (9), антрацена и нафтацена,^{14, 17} а также пирена и бензопирена.¹⁸



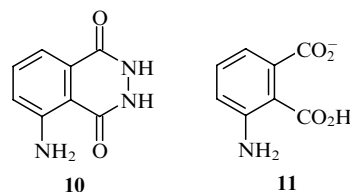
Необходимым условием возникновения длительного послесвечения растворов перечисленных соединений является присутствие растворенного кислорода в момент фотооблучения. Выход ФСХЛ растворов соединений 2–4 максимален в апротонных растворителях, таких как ацетон, диоксан, ДМФА, ДМСО. Спектры ФСХЛ отличаются от спектров флуоресценции исходных соединений. Например, максимум флуоресценции соединения 8 составляет ~ 700 нм, а максимум ФСХЛ — ~ 560 нм. На основании изучения кинетики затухания свечения и анализа кривых фототермохемилюминесценции был сделан вывод, что процесс ФСХЛ начинается с образования лабильных пероксидных соединений нескольких видов.

Авторы работ^{12–17} назвали наблюдаемое ими явление фотохемилюминесценцией,[§] отличительной чертой которой является фотоокисление исходных соединений в присутствии кислорода.

3. Люминол

В 1961 г. была открыта хемилюминесценция в азириванном растворе, содержащем люминол (5-амино-2,3-дигидрофтализин-1,4-дион, 10), краситель (эозин, флуоресцеин) и осно-

вание, после облучения раствора в полосе поглощения красителя.¹⁹ Спектр ФСХЛ совпадал со спектром ХЛ люминола в присутствии окислителя и соответствовал спектру флуоресценции 3-аминофталата (11), являющегося продуктом окисления и эмиттером ХЛ.



Кушнир и Кувана¹⁹ считали, что окислителем люминола является синглетный кислород, действием которого в то время объясняли (и не без основания) механизмы многих реакций. (Следует отметить, что работа Фута²⁰ по фотосенсибилизированному окислению субстратов посредством переноса электрона, а не под действием синглетного кислорода, вышла значительно позднее).

Сомнение в правильности такого механизма зародила работа²¹, авторы которой на основании кинетического анализа отклонили возможность непосредственного участия синглетного кислорода в ФСХЛ. В дальнейшем при определении константы скорости реакции люминола с 1O_2 ($\sim 3 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹) было установлено, что структура конечного продукта окисления люминола синглетным кислородом отличается от структуры соединения 11. Выход ХЛ в реакции люминола с синглетным кислородом в расчете на 1 молекулу люминола составлял $< 3 \cdot 10^{-9}$, что ничтожно мало по сравнению с квантовым выходом ФСХЛ.²²

Подробное исследование ФСХЛ люминола и других фталилгидразидов было проведено в работах Емохонova и сотр.^{23–27} В качестве фотосенсибилизаторов они использовали эозин и метиленовый голубой. Оказалось, что спектр действия света, запускающего ФСХЛ, в видимой области совпадает со спектром поглощения этих красителей, а в УФ-области, в которой поглощает люминол, происходит авто-сенсибилизация, т.е. при УФ-освещении люминол сам выступает в качестве фотосенсибилизатора. И фотохемилюминесценция, и авто-сенсибилизированная ХЛ люминола тушатся супероксиддисмутазой. Следовательно, важную роль в ФСХЛ люминола играет супероксид-ион. Данный каталитический цикл (см. табл. 1, тип 1б) включает следующие стадии:

- 1) поглощение света сенсибилизатором и его переход в триплетное состояние;
- 2) перенос электрона с молекулы люминола на сенсибилизатор в триплетном состоянии и образование радикалов (или ион-радикалов) сенсибилизатора и люминола (в условиях эксперимента — фосфатный буфер, pH 10–12 — люминол, эозин и их радикалы находятся в форме анионов, метиленовый голубой — в форме катиона, а его радикал нейтрален);

- 3) окисление радикала сенсибилизатора растворенным кислородом с образованием супероксид-иона и выделением сенсибилизатора в исходном состоянии.

Константа скорости третьей стадии в случае эозина равна $2 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹, а в случае метиленового голубого $5 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Ключевой стадией светового пути превращения люминола является реакция между радикалом люминола и супероксид-ионом, константа скорости которой составляет $\sim 7 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Было найдено, что в результате взаимодействия люминола с синглетным кислородом образуется нестабильный продукт, который тушит ФСХЛ. Время его жизни составляет минуты, а при использовании изолюминола и 4-диметиламинофталгидразида — секунды, что является причиной сложной (с двумя максимумами) кинетической кривой ФСХЛ этих соединений. Образование тушителя усложняет кинетику ХЛ. Для того чтобы

§ В настоящее время термин «фотохемилюминесценция» воспринимается как мнемограмма последовательности манипуляций с реакционной смесью (или как протокол эксперимента), чему способствует и употребление упоминаемого выше термина «фототермохемилюминесценция».

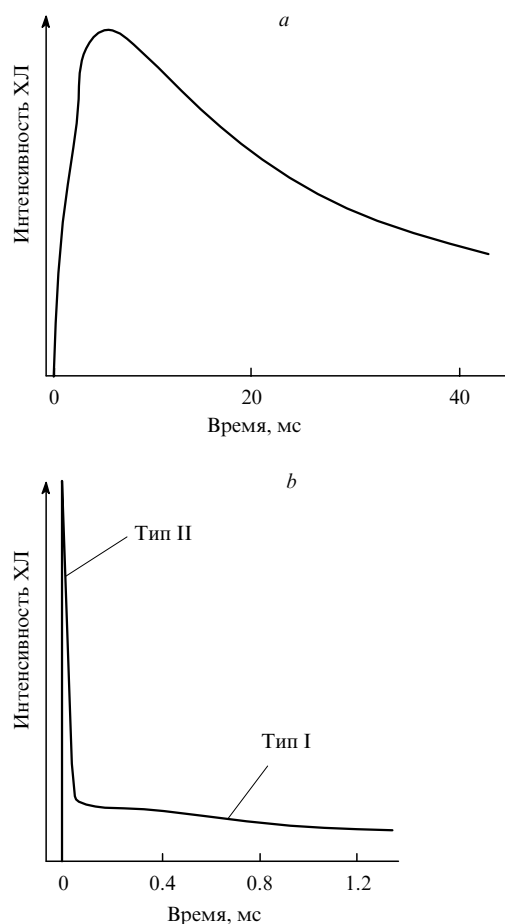


Рис. 1. Спектры ФСХЛ люминола при возбуждении сенсбилизатора фильтрованным светом импульсной лампы ($\lambda > 610$ нм, регистрация ХЛ в полосе 380–480 нм) (a) и импульсом лазера ($\lambda \sim 530$ нм, регистрация при 420 нм) (b).²⁸

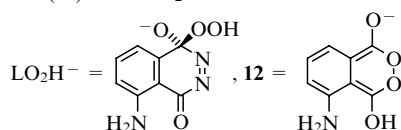
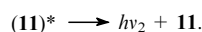
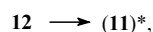
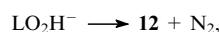
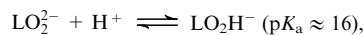
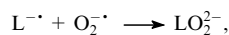
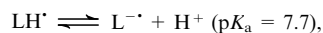
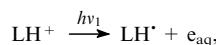
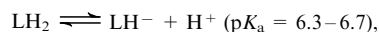
устранить его побочное действие, в экспериментах по ФСХЛ использовали не стационарное, а импульсное освещение.²⁴ На рис. 1, a представлена кинетика ФСХЛ люминола, инициированной действием вспышки длительностью ~ 10 мкс ($\lambda > 610$ нм) от импульсной лампы.

В работе²⁸ была изучена ФСХЛ люминола под действием импульсного лазерного ($\lambda = 530$ нм) и стационарного облучения. Пример спектра ФСХЛ при лазерной стимуляции представлен на рис. 1, b. На кривой отмечены участки, которые авторы отнесли к хемилюминесценции, обусловленной участием синглетного кислорода (тип II) и инициированной переносом электрона (тип I). При сравнении кривых на рис. 1, a, b видно, что они значительно различаются, в первую очередь временными интервалами развития ФСХЛ. Отнесение начальной вспышки к ХЛ, обусловленной образованием синглетного кислорода, пока не доказано. Прояснить роль $^1\text{O}_2$ в ФСХЛ люминола помогла бы регистрация излучения по двум спектральным каналам: в синей области спектра в полосе испускания люминола и при 1270 нм в полосе испускания синглетного кислорода.

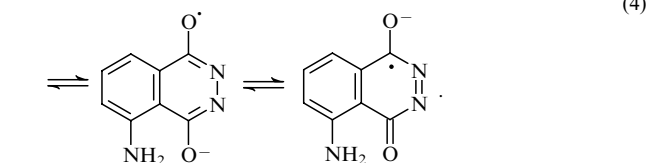
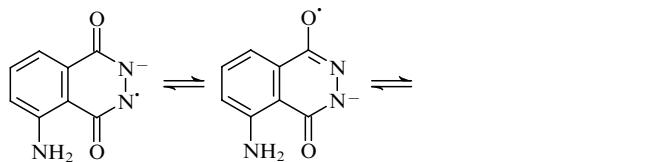
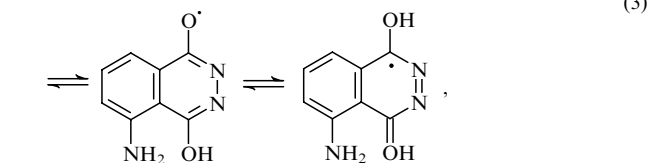
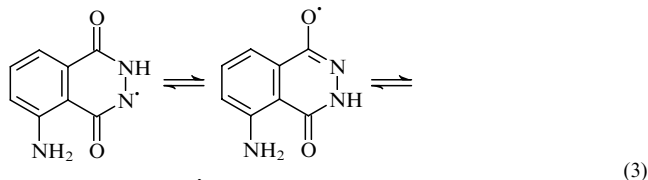
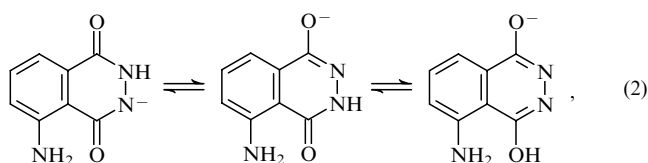
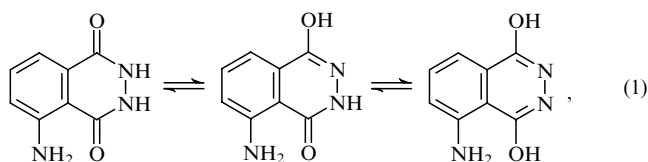
Кинетика автосенсибилизированной ХЛ люминола после импульсного лазерного УФ-облучения ($\lambda = 347$ нм) исследована в работе²⁷. Показано, что первичным процессом является однофотонная ионизация люминола, в результате которой образуется радикал люминола и гидратированный электрон (e_{aq}). Последний захватывается растворенным кислородом с образованием супероксид-иона. Последующее взаимодействие радикала люминола с супероксид-ионом

сопровождается хемилюминесценцией. Механизм процесса, а также структуры реагентов и интермедиатов представлены на схеме 1.^{29–31}

Схема 1



Структуры LH_2 (10), LH^- , $\text{LH}^{\bullet-}$ и $\text{LH}^{\bullet-}$ можно представить в виде таутомерных равновесных форм (1)–(4) соответственно:



Для объяснения ФСХЛ люминола в работе³² была использована общая схема фотосенсибилизированного окисления, согласно которой окисляемым субстратом является люминол. Новое название этого явления — «оптически нака-

чанная хемилюминесценция» («optically pumped chemiluminescence»), — на наш взгляд, менее содержательно.

Несмотря на то что природа ФСХЛ люминола длительное время оставалась неясной, это явление стали использовать при медико-биологическом изучении антиоксидантов.^{33–39} Были достигнуты определенные успехи в применении ФСХЛ для анализа антиоксидантной активности веществ, однако в последнее время пригодность ФСХЛ для этих целей подверглась сомнению из-за отсутствия корреляции в оценках активности с помощью ФСХЛ и других методов.⁴⁰ Это связано, вероятно, как раз с тем обстоятельством, что основной мишенью антиоксидантов в ФСХЛ люминола являются радикалы люминола и супероксид-ионы.

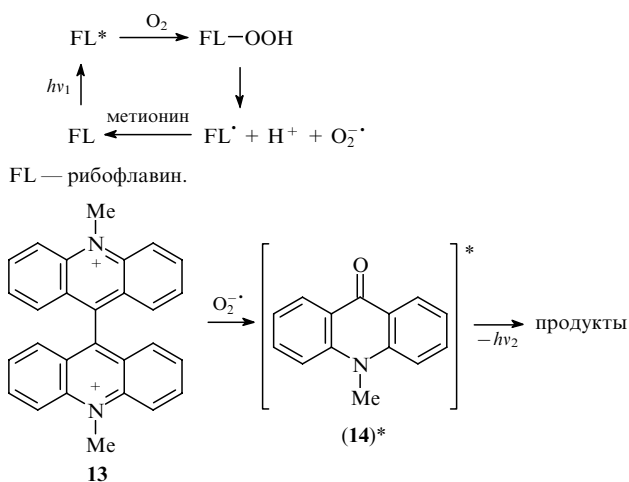
Фотосенсибилизированную хемилюминесценцию люминола было предложено³² использовать также для обнаружения антител, ковалентно связанных с метиленовым голубым (до 16 молекул фотосенсибилизатора на 1 антитело), на основе этой реакции разработан способ иммунохимического анализа α -фетопротейна (предел обнаружения $1.7 \cdot 10^{-11}$ г).

4. Люцигенин и аналоги люциферина

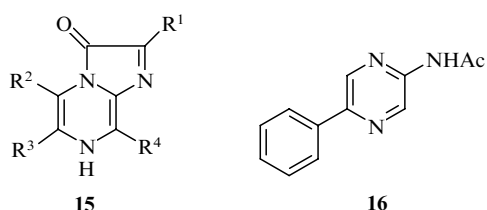
Люцигенин (ион N,N' -диметилбиакридиния, **13**), как и люминол, является широко известным природным хемилюминофором, при окислении которого наблюдается яркая ХЛ.

Фотосенсибилизированная рибофлавином хемилюминесценция люцигенина была изучена в работах^{41,42}. При УФ-облучении рибофлавина генерируются супероксидные ион-радикалы, взаимодействие которых с люцигенином приводит к возбужденному N -метиلاكридону (**14**) — эмиттеру хемилюминесценции (схема 2). Этот механизм подтверждается тем, что добавление супероксиддисмутазы в реакционную смесь подавляет свечение. Для восстановления радикалов рибофлавина в реактор дополнительно вводили метионин.

Схема 2

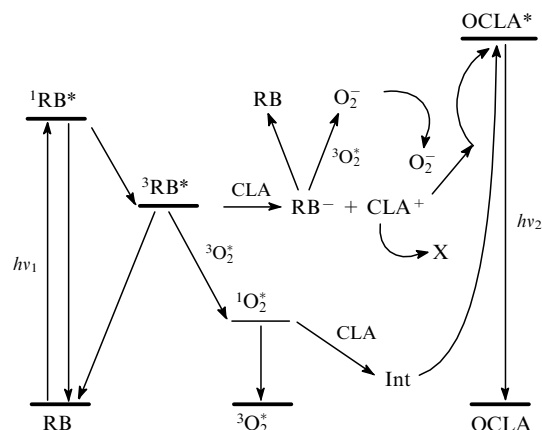


В конце 1980-х годов были синтезированы хемилюминофоры **15** — аналоги люциферина (козлентерозина), вызывающего свечение слизи некоторых медуз и рака-отшельника *Cypridina*.⁴³



Один из аналогов — 2-метил-6-фенил-3,7-дигидроимидазо[1,2-α]пирозин (**15**) ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = R^4 = \text{H}$, $R^3 = \text{Ph}$) — получил название CLA (Cypridina Luciferin Analogue). В работе⁴⁴ изучали фотосенсибилизированную бенгальским розовым (RB) хемилюминесценцию CLA в водном растворе при pH 7. Реакция протекает через образование возбужденного 2-ацетамидо-5-фенилпиразина (OCLA, **16**) — эмиттера ХЛ — и неидентифицированного интермедиата (Int) — продукта взаимодействия CLA с синглетным кислородом (схема 3).

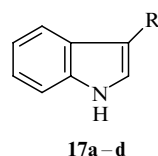
Схема 3



Фотосенсибилизированное окисление CLA состоит из тех же стадий, что и окисление люминола, однако интермедиат, образующийся при взаимодействии CLA с $^1\text{O}_2$, является участником светового пути превращений.

5. Производные индола

Фотосенсибилизированная хемилюминесценция производных индола (**17a**) была открыта вслед за обнаружением длительного послесвечения белков и аминокислот,^{45,46} а также растворов белков и синтетических полимеров, облученных рентгеновскими лучами⁴⁷ и ультрафиолетовым светом.⁴⁸



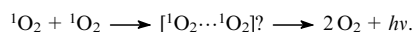
$R = \text{H}$ (**a**), $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (**b**),

$\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHCOCH}_2\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (**c**), $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (**d**).

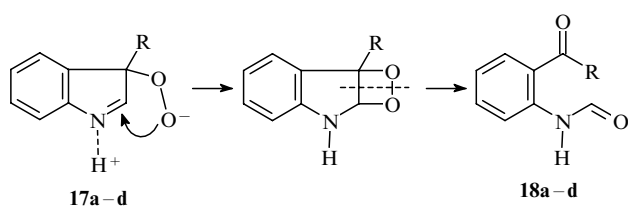
В 1968 г. Сапежинский и Волошин⁴⁹ сообщили о хемилюминесценции, сопровождающей фотоокисление триптофана (**17b**) в аэрированных растворах. Позже в работах^{50–58} той же группы исследователей были изучены автосенсибилизированная ХЛ глицилтриптофана (**17c**) и его хемилюминесценция, сенсибилизированная красителями. Результаты исследований ХЛ, индуцированной излучениями, в пептидах, белках и синтетических полимерах обобщены в монографии⁵⁹.

Место фотовозбуждения сенсибилизатора можно фиксировать посредством его адсорбции на пластинке, погруженной в раствор субстрата.⁵⁵ Идея пространственного разделения сенсибилизатора и раствора, на который действуют продукты сенсибилизации, впервые была использована при исследовании фотосенсибилизированного окисления⁵ и ФСХЛ глицилтриптофана.⁵⁵ Такая гетерогенная ФСХЛ имеет хорошие перспективы для аналитических применений и для создания хемилюминесцентных сенсоров.

Явление автосенсибилизированной ХЛ триптофана (**17b**) после его облучения УФ-светом было изучено с помощью совокупности оптических методов.⁶⁰ Установлено, что ХЛ в синей области спектра связана с фотоокислением триптофана. Хемилюминесценция в области 630–705 нм усиливается в тяжелой воде и на 10–15% тушится добавками NaN₃ и DABCO. Этот факт указывает на некоторый вклад димольной люминесценции синглетного кислорода в общую ХЛ:



Фотосенсибилизированная бенгальским розовым ХЛ индол-3-илуксусной кислоты (**17d**) изучена в работе⁶¹. Главными фотоокислителями производных индола являются супероксид-ион и синглетный кислород. Присоединение супероксида по положению 3 молекулы индола сопровождается образованием промежуточного диоксетана, разрыв связей С–С и О–О в котором приводит к производным формилкинурина (**18a–d**).



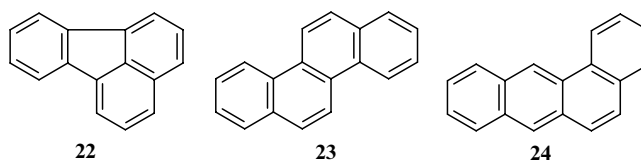
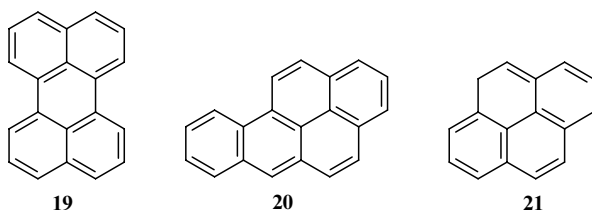
Распад диоксетанового цикла сопровождается выделением энергии $> 270 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, которой вполне достаточно для хемивозбуждения карбонильного продукта реакции.⁶⁰ Образование диоксетанового интермедиата, вероятно, характерно для всех производных индола.⁶²

Явление ФСХЛ глицилтриптофана (**17c**) использовали для определения активности супероксиддисмутазы в реакции с рибофлавином в качестве фотосенсибилизатора и для изучения фотопротекторного и антиоксидантного действия ряда природных соединений и медицинских препаратов.^{63–70}

Другая область применения ФСХЛ производных индола — исследования конформационных превращений белков при различных воздействиях.^{71–73} Поскольку аминокислота триптофан входит в состав большинства белков, то интенсивность ФСХЛ белка зависит от количества триптофановых остатков, доступных для фотоокисления.

6. Полиароматические углеводороды

Впервые о ФСХЛ азрированных растворов антрацена, нафтацена, пирена и бензпирена, а также об усилении свечения под влиянием основания было сообщено в работах^{17, 18}. Хемилюминесценция возникает при смешивании раствора органического основания (триэтиламина, пиперидина) с азрированными и облученными ($\lambda > 320 \text{ нм}$) растворами полиароматических углеводородов (ПАУ) в CCl₄, ацетоне и бензоле.⁷⁴ Наибольший выход ХЛ получен для растворов в CCl₄ следующих ПАУ (ряд дан в порядке убывания выхода квантов света): перилена (**19**), бензо(*a*)пирена (**20**), пирена (**21**), флуорантена (**22**), хризена (**23**), 1,2-бензантрацена (**24**), 9,10-дифенилантрацена, антрацена.



Облучение УФ-светом растворов ПАУ, по мнению авторов работы⁷⁴, приводит к фотоионизации субстрата с образованием соответствующего катион-радикала и фотоэлектрона, захватываемого растворителем. Последующее взаимодействие катион-радикалов ПАУ с растворенным кислородом приводит сначала к образованию пероксидных радикалов, а затем — пероксидов. Хемилюминесценция возбуждается при реакции первичных и вторичных пероксидов с гидроксильными анионами HO[–] основания. Предложенный механизм вызывает много вопросов. Например, как, наблюдая только за катион-радикалами, отличить фотогенерацию катион-радикалов от их образования в результате переноса электрона от возбужденной молекулы ПАУ на кислород? По-видимому, для детализации механизма требуется продолжение экспериментов.

Можно сравнить результаты исследования⁷⁴ ФСХЛ флуорантена (**22**) с результатами более раннего исследования⁷⁵ ХЛ-реакций, индуцируемых добавлением основания к этому соединению. Естественно предположить, что ХЛ соединения **22** и других ПАУ, наблюдавшаяся в работе⁷⁵, на самом деле представляет собой ФСХЛ, индуцированную лабораторным освещением.[†]

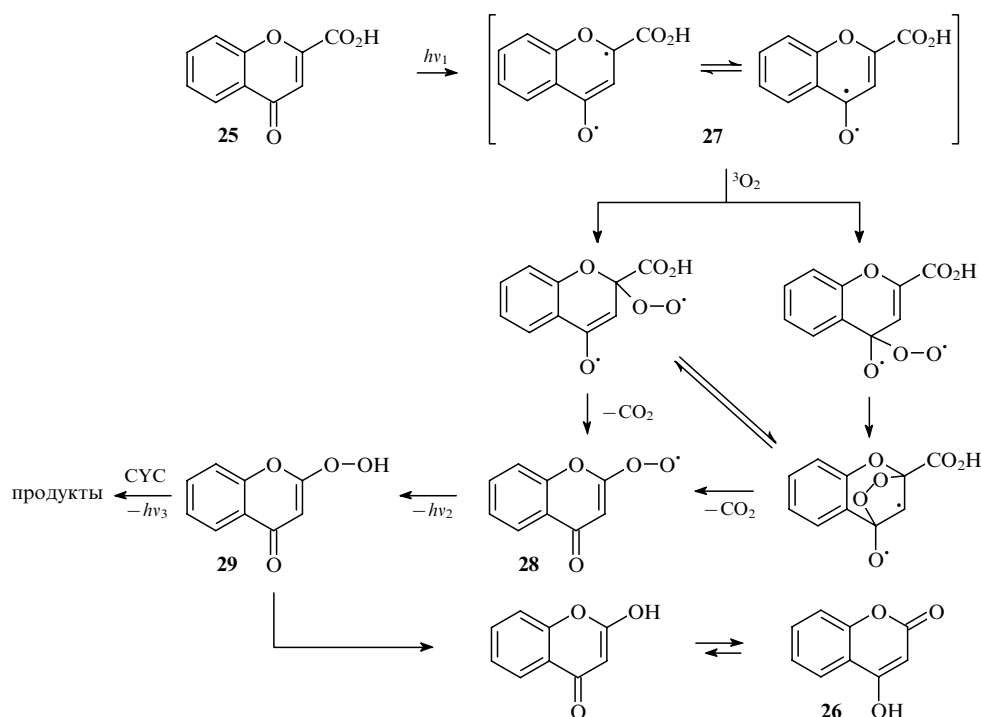
7. Хромон-2-карбоновая кислота

Первичным процессом взаимодействия фотовозбужденной молекулы с кислородом может быть не только перенос электрона или энергии возбуждения на молекулу кислорода с образованием ¹O₂, но и присоединение кислорода к молекуле субстрата (фотоокисление типа IIc, см. табл. 1). Так, в работах^{76, 77} при исследовании ФСХЛ азрированного раствора хромон-2-карбоновой кислоты (**25**) было установлено, что единственным продуктом фотолиза является 4-гидроксикумарин (**26**) — продукт формального замещения карбоксильной группы в исходной молекуле кислоты атомом кислорода. В обескислороженных растворах и в азрированных растворах в присутствии сенсибилизаторов (метилового голубого или бенгальского розового) соединение **26** не образуется. На этом основании авторы делают вывод, что участником реакции является молекулярный кислород в основном состоянии, а не его активные формы. Кроме того, фотолиз соединения **25** не сопровождается образованием кетильных радикалов — характерных продуктов реакции отрыва атомов водорода от молекул растворителя возбужденными кетонами. Наличие в составе молекулы кетослота **25** сильной электроноакцепторной группы делает невозможным перенос электрона с возбужденной молекулы **25** на молекулу O₂. Следовательно, первичным процессом фотолиза является присоединение кислорода к возбужденной молекуле кумарина **25**, триплетное состояние (ππ*-типа) которой имеет структуру бирадикала **27** (схема 4).

Хемилюминесценция (*hν*₂) облученных растворов соединения **25** возникает вследствие реакций пероксидных радикалов **28**. Отмечено, что спад интенсивности ХЛ после облучения растворов имеет экспоненциальный характер с константой скорости $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. К сожалению, схема 4 не

[†] Авторы работы⁷⁵ не учитывали возможность фотопревращения реагентов на стадии приготовления растворов и подготовки к опыту, поэтому они отнесли данную реакцию к ХЛ.

Схема 4

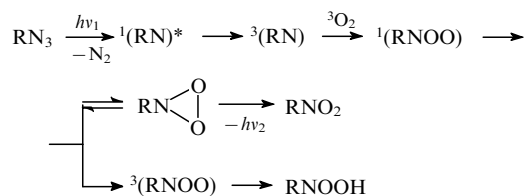
CYC — цитохром *c*.

объясняет эту особенность кинетики. Кроме того, диспропорционирование третичных пероксидных радикалов не приводит к продукту 26, а служит лишь источником гидроксирадикалов и не может быть реакцией хемивозбуждения.^{78–80} Следует отметить, что полностью отвергать возможность фотоионизации кислоты 25 нельзя, так как она наблюдалась при использовании некоторых производных 4-оксохиолин-3-карбоновой кислоты.⁸¹

Хемилюминесценция ($h\nu_3$) возникает также при введении в фотолизированный раствор соединения 25 в этаноле железосодержащего белка — цитохрома *c*, катализирующего разложение гидропероксидов.⁷⁷ Интенсивность излучения в этом случае в 30 раз превышает интенсивность ХЛ, наблюдаемой сразу после облучения раствора. Этот факт можно рассматривать как доказательство образования гидропероксида 29 в фотолизированном растворе (см. схему 4). Однако требуются дальнейшие исследования данного процесса.

8. Органические азиды

Зеленцов с сотр.^{82,83} наблюдали хемилюминесценцию при окислении органических азидов молекулярным кислородом в этаноле под действием УФ-света ($\lambda > 280$ нм), причем спектр ХЛ при фотоокислении 4,4'-диазидодифенила (N_3PhPhN_3) имеет два максимума в синей области. Авторы предположили, что хемивозбуждение происходит при изомеризации диоксиридина (аналога диоксирана) в нитросоединение с выделением энергии > 315 кДж·моль⁻¹.



R = Alk, Ar.

Эмиттером излучения, по-видимому, является нитросоединение.

В 1954 г. Липперт при исследовании люминесценции нитрозамещенных производных бифенила и стильбена показал,⁸⁴ что в области < 500 нм флуоресценция не наблюдается. Однако при смещении полосы поглощения нитросоединения в длинноволновую область (посредством варьирования растворителей или заместителей в молекуле нитросоединения) появляется флуоресценция с $\lambda > 500$ нм. Таким образом, нитросоединения, у которых максимум длинноволновой полосы поглощения расположен ниже 500 нм, не флуоресцируют (так называемое правило Липперта),⁸⁵ т.е. у нитропроизводных не бывает синей люминесценции.

Окончательно вопрос о природе эмиттера можно было бы решить, используя органический азид, продукт фотоокисления которого обладает известными люминесцентными свойствами. Например, в случае 4-азидо-4'-диметиламиностильбена предполагаемым эмиттером явился бы 4-диметиламино-4'-нитростильбен, проявляющий свечение с квантовым выходом 0.7 при 590 нм.⁸⁶

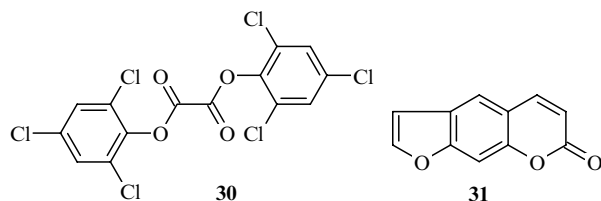
9. Сложные системы

В фотолизуемом растворе, изначально содержащем одно вещество, с течением времени образуется сложная смесь различных продуктов и интермедиатов. Если же фотолизуемый раствор изначально содержит смесь веществ, то выяснение механизма их фотопревращений представляет очень трудную задачу. Тем не менее явление ФСХЛ описано и для сложных систем.

Авторами работы⁸⁷ обнаружена ФСХЛ некоторых высококипящих фракций нефти. Аэрированные образцы (при 77 К) облучали светом, варьируя спектральную область и продолжительность освещения. Регистрацию излучения проводили в процессе нагревания образцов от 77 до 550 К. Было найдено несколько температурных зон, в пределах которых наблюдается испускание света в области 400–700 нм с максимумом при 520–550 нм.

В работах^{88,89} исследовали ФСХЛ азрированных водных растворов гуминовых кислот природного и синтетического происхождения. Установлена связь наблюдаемой ХЛ с процессом фотоокисления, зарегистрированы спектры ХЛ и флуоресценции, обнаружено их изменение в зависимости от продолжительности фотолиза. Авторы полагают, что в данном процессе эмиттерами ХЛ являются продукты фото-разложения, происходит также перенос энергии с первично возбужденных частиц на хромофоры полимера с испусканием света.

Описана⁹⁰ ФСХЛ бис(2,4,6-трихлорфенил)оксалата (**30**), наблюдаемая при смешивании его фотооблученного азрированного раствора в изопропанол с неосвещенным раствором антрацена (или другого полиароматического флуорофора). Следует отметить, что смесь арилоксалатов с флуорофорами входит в состав коммерческих источников света, свечение которых «запускается» смешиванием с раствором H_2O_2 . Однако в рассматриваемом случае эффект ФСХЛ обусловлен другими причинами, а не фотосинтетическим образованием пероксида водорода.



Имеется также сообщение⁹¹ о ХЛ, появляющейся при смешивании фотолизированного УФ-светом азрированного раствора псоралена (**31**) с водными растворами Трис-буфера (рН 7.4) и $FeSO_4$, однако механизм явления детально не обсуждается.

В заключение раздела следует отметить, что характерной особенностью фотосенсибилизированной хемилюминесценции является протекание фотоокисления в присутствии молекулярного кислорода, причем химические превращения продуктов таких реакций сопровождаются хемилюминесценцией.

III. Фотохимическое получение хемилюминесцентных реагентов

В определении хемилюминесцентных систем, создаваемых светом, которое было дано во Введении, обращалось внимание только на порядок следования стадий облучения и наблюдения ХЛ. Временной фактор (т.е. время между этими стадиями) не учитывался. В процессах ФСХЛ, рассмотренных выше, образующиеся хемилюминофоры — гидропероксиды и 1,2-диоксетаны — характеризовались сравнительно небольшими временами жизни. Однако известны примеры фотохимического образования вполне устойчивых хемилюминофоров. Ими могут быть как пероксиды (в частности, 1,2-диоксетаны), так и другие классы химических соединений. Фотохимически могут также получаться реагенты, добавление которых к растворам хемилюминофоров индуцирует хемилюминесценцию.

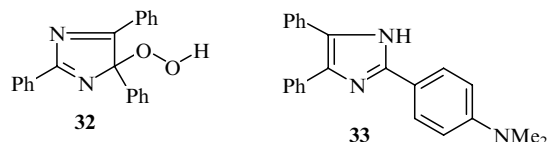
1. 1. Хемилюминофоры, получаемые фотохимическим способом

а. Пероксид лофина

Гидропероксид лофина (4-гидроперокси-2,4,5-трифенил-имидазол, **32**) был получен в 1964 г. при освещении раствора лофина в хлороформе (18°C) в присутствии метиленового голубого и кислорода.⁹² Выход продукта составил 68%.

Ранее предполагалось,⁹³ что это соединение является интермедиатом в хемилюминесцентной реакции лофина с кислородом в щелочной среде. Было доказано, что продуктом реакции является именно гидропероксид, а не эндопероксид лофина. Хемилюминесценция пероксида **32** наблюдается при термоллизе ($T > 110^\circ C$), а также при действии основания в отсутствие окислителя.

Необычный эффект влияния света на хемилюминесцентную систему обнаружен в работе⁹⁴. Наблюдавшаяся при окислении 2-(*n*-диметиламинофенил)-4,5-дифенил-имидазола (**33**) молекулярным кислородом хемилюминесценция постепенно затухала, однако действие света на частично прореагировавшую смесь восстанавливало свечение до исходного уровня.

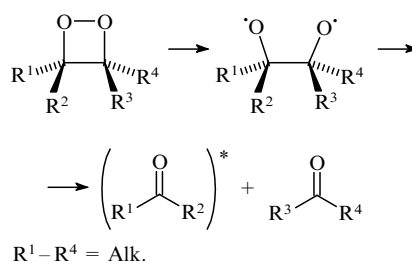


Одно из объяснений этого эффекта состоит в том, что темновой путь превращений соединения **33** включает образование неактивного димера, который распадается под действием света на исходный имидазол и его пероксидное производное.

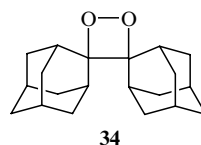
б. 1,2-Диоксетаны

1,2-Диоксетаны — четырехчленные циклические пероксиды — представляют большой интерес как хемилюминофоры. Химия, механизм и практическое применение ХЛ этих соединений описаны в обзорах^{43,95,96} и книгах^{97,98}.

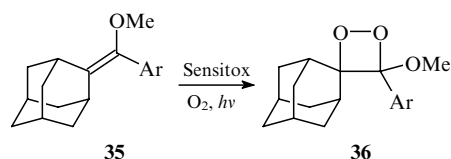
Мономолекулярный распад 1,2-диоксетана на два карбонильных соединения протекает через промежуточное образование бирадикала и сопровождается выделением энергии порядка $290 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Этой энергии (даже без учета энергии активации) достаточно для возбуждения одного из продуктов.



Удобным способом получения 1,2-диоксетанов является присоединение фотохимически получаемого синглетного кислорода по связи $C=C$ молекулы-предшественника.^{99–107} Именно так из диадамантилена был получен первый устойчивый при нормальных условиях диоксетан — адамантилиденадамantan-1,2-диоксетан (**34**),^{99,100} выход которого зависел от используемого сенсибилизатора и растворителя. При неудачном сочетании последних резко возрастает выход побочного эпоксида.¹⁰¹ Существуют и другие ограничения для фотохимического получения 1,2-диоксетанов.¹⁰⁷



Для фотооксигенации алкена **35** в CH_2Cl_2 использовали бенгальский розовый, связанный с полимером (Sensitox),¹⁰² что облегчало отделение сенсibilизатора от продукта. После облучения раствора (15–30 мин), удаления сенсibilизатора и испарения растворителя получали продукт — диоксетан **36**.



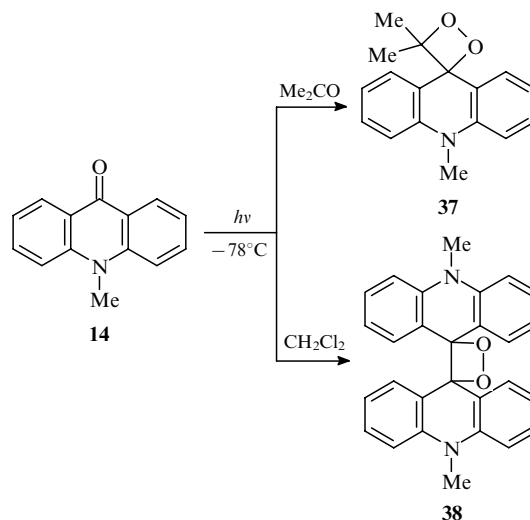
Ранее для этой реакции использовали гетерогенный фотогенератор синглетного кислорода.¹⁰³

Кинетическая устойчивость циклического адамантилдиоксетана при нормальных условиях обусловлена высоким активационным барьером его распада. При нагревании происходит термоллиз соединения **36**, который сопровождается ХЛ. Особенностью хемивозбуждения диоксетана **36** является высокий (до 60%!) выход карбонильных соединений в триплетном состоянии. Выход продуктов в возбужденном синглетном состоянии в 10–1000 раз ниже. Эффективное заселение триплетного терма обусловлено тем, что в промежуточном бирадикале (переходное состояние при распаде) в соответствии с правилом Гунда он является нижним термом.⁸⁰

Наличие в молекуле диоксетана электронодонорных группировок способствует частичному заселению анти-связывающей π^* -орбитали связи $\text{O}-\text{O}$. Это резко снижает активационный барьер распада, и распад может начаться уже при комнатной температуре. Для управления процессом распада в состав ароматического заместителя соединения **36** вводили электроноакцепторную группу, взаимодействие которой со специальным реагентом (триггером) приводило к превращению исходной молекулы в *m*-метоксикарбонил-фенолят-анион, частичному переносу электрона на π^* -орбиталь связи $\text{O}-\text{O}$ и распаду диоксетана (схема 5, путь *a*).

Термический (путь *b*) и инициированный переносом электрона механизмы распада соединения **36** были изучены в работах^{108, 109}. Оказалось, что при термическом процессе с близкими квантовыми выходами (~ 0.1) возбуждаются триплетные состояния $^3(\pi\pi^*)$ адамантан-2-она и $^3(\pi\pi^*)$ метилового эфира *m*-алкоксibenзойной кислоты и с незначительным выходом синглетное состояние $^1(\pi\pi^*)$ адамантан-2-она. При распаде диоксетана, инициированном переносом электрона, возбуждается исключительно синглетное состояние $^1(\pi\pi^*)$ соответствующего фенолят-аниона. Столь сильное различие свидетельствует о принципиально разном механизме распада и хемивозбуждения в ходе термоллиза и в процессе, инициированном переносом электрона (схема 5).

Возможен еще один путь фотохимического получения 1,2-диоксетана — полное обращение процесса хемивозбуждения. Облучение раствора *N*-метилакридона (**14**) в ацетоне светом ртутной лампы высокого давления в атмосфере аргона (-78°C) приводит к продукту циклоприсоединения — 1,2-диоксетану **37**,¹¹⁰ а облучение раствора соединения **14** в CH_2Cl_2 в тех же условиях — к 1,2-диоксетану **38**.



При термоллизе диоксетана **37** возникает ХЛ, спектр которой совпадает со спектром фосфоресценции соединения **14** в ацетоне ($\lambda_{\text{max}} = 525$ нм), квантовый выход ХЛ достигает 10^{-6} . К сожалению, за работой¹¹⁰, которая представляла собой краткое предварительное сообщение, более подробного исследования не последовало, а между тем известно, что *N*-метилакридон (**14**) обладает $\pi\pi^*$ -фосфоресценцией с хорошо выраженной колебательной структурой,⁸⁵ поэтому было бы интересно получить полный спектр его ХЛ.

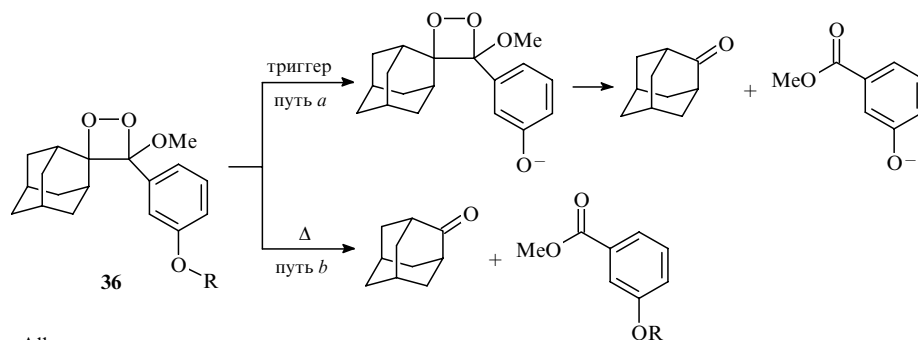
Фотохимическое получение диоксетанов нашло применение не только в препаративной химии, но и для кинетического анализа образцов в режиме *on line*.¹¹¹

в. Пинаконы

УФ-Облучение ($\lambda > 320$ нм) раствора акридона **14** в ацетоне в атмосфере азота при комнатной температуре (т.е. в условиях, когда диоксетаны **37** и **38** распадаются) приводит к продуктам, для инициирования хемилюминесценции которых требуется комбинированное действие окислителя (например, кислорода) и сильного основания.⁷⁴ Такими продуктами являются пинаконы (1,2-гликоли).

В работе⁷⁴ описано получение различных хемилуминофоров УФ-облучением соответствующих карбонилсодер-

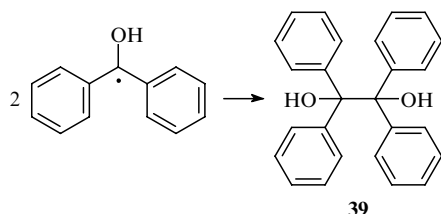
Схема 5



R = Alk.

жащих полиароматических углеводородов. Сходство условий фотохимической обработки этих соединений не гарантировало получения продуктов одного химического класса, поскольку исходные вещества значительно различались спектрально-люминесцентными, а значит, и фотохимическими свойствами.

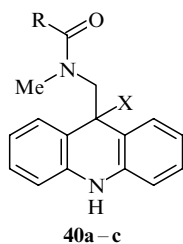
Пинаконы являются продуктами фотовосстановления многих ароматических карбонильных соединений. Например, при димеризации радикальных продуктов фотовосстановления бензофенона получается бензопинакон (**39**).



Константа димеризации нейтральных кетильных радикалов составляет $10^{10} - 10^{13} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Если про диоксетаны можно сказать, что каждая молекула диоксетана «содержит в себе фотон»,⁹⁷ то про пинаконы можно сказать, что каждая молекула пинакона содержит в себе два радикала. Это связано с тем, что пинаконы в сильнощелочной среде теряют устойчивость и дисмутируют через промежуточное образование кетильных радикалов и анион-радикалов.¹¹² Протекающие при этом радикальные процессы нередко сопровождаются хемилюминесценцией. Кислотность пинаконов ($pK_a \approx 14$) значительно ниже, чем кетильных радикалов,¹¹³ поэтому для инициирования радикальных реакций с участием пинаконов необходима сильнощелочная среда. Предполагают, что фотохимически генерированные пинаконы являются важными интермедиатами при хемилюминесценции фотолизированных растворов ароматических карбонильных соединений. В присутствии окислителей пинаконы могут оказаться предшественниками диоксетанов.

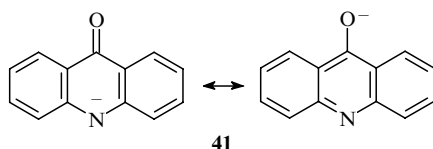
г. Акриданы

Первые представители нового семейства хемилюминесцентных реагентов – дигидроакридинов (акриданов) **40a** — были получены фотолизом дезаэрированного раствора акридина в ДМФА (для $R = H$) или в диметилацетамиде (для $R = Me$).¹¹⁴ Квантовый выход ХЛ растворов акриданов **40a**, возникающей под действием сильного основания ($NaNH$, Bu^tOK , $MeONa$) в присутствии O_2 , достигает 0.006.



$R = H, Me; X = H (a), OH (b), CH_2Ph (c).$

Эмиттером излучения является анион акридон (**41**). На рис. 2 представлены спектры хемилюминесценции соединения **40a** (кривая 2) и флуоресценции аниона **41** (кривая 1), которые имеют одинаковый вид.



Интенсивность, отн. ед.

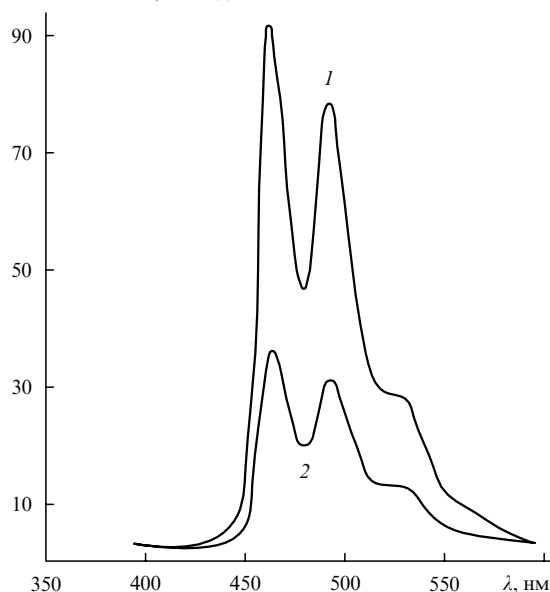


Рис. 2. Спектры флуоресценции аниона **41** (1) и хемилюминесценции соединения **40a** (2).

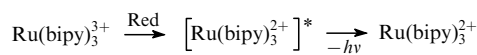
γ -Радиолизом получены¹¹⁵ акриданов **40b,c** и их *N*-метилпроизводные. Квантовый выход ХЛ акриданов **40b** ($R = H$ или Me) превышает 0.01.

Известно, что окисление 9-метилакридина молекулярным кислородом в ДМФА в присутствии Bu^tOK сопровождается хемилюминесценцией.¹¹⁶ Эмиттером излучения в этом процессе является анион акридон. Возникает вопрос, будет ли такая реакция хемилюминесцентной, если растворы 9-метилакридина готовить в темноте, исключив возможность фотогенерации хемилюминофора?

д. Комплексы рутения

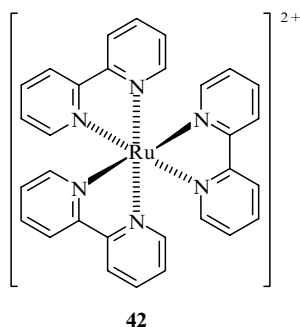
Бипиридинный комплекс $Ru(III)$ — яркий представитель металлокомплексных хемилюминофоров.^{117–119}

Хемивозбуждение катиона рутения происходит при взаимодействии бипиридинового комплекса $Ru(III)$ с восстановителем (Red), у которого стандартный окислительно-восстановительный потенциал составляет $< 0.86 \text{ В}$.

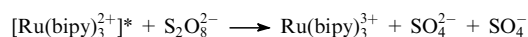


$bipy$ — 2,2'-бипиридил.

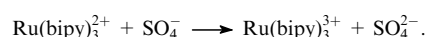
Комплекс $Ru(bipy)_3^{2+}$ **42** — довольно устойчив (он стабилен при кипячении в конц. HCl или в 50%-ном растворе $NaOH$) и химически инертен, в то время как $Ru(bipy)_3^{3+}$ — химически активен.¹¹⁹



Для хемилюминесцентного анализа используют различные способы получения $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ из катиона **42**,¹²⁰ например фотохимическую активацию окисления $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ персульфат-ионом.¹²¹ Поглощение света комплексом $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ в полосе 450 нм (коэффициент экстинкции $\epsilon = 14\,600$) с квантовым выходом, равным единице, приводит к заселению нижнего возбужденного состояния $[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]^*$ (время жизни ~ 0.6 мкс). В возбужденном состоянии комплекс приобретает свойства восстановителя и окисляется ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.



Образующийся ион SO_4^- окисляет комплекс $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ в основном состоянии.



В итоге квантовый выход комплекса $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ равен 2.

Фотохимический способ получения иона $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ в потоке применяли для хемилюминесцентного обнаружения ряда соединений.^{122–124} В тех случаях, когда анализируемое соединение является слабым восстановителем, было предложено подвергать его фотохимическому разложению на фрагменты, которые способны восстанавливать ион металла в металлокомплексном хемилуминофоре, тем самым запуская ХЛ.¹²⁵

2. Фотоактивирование реагентов

При облучении раствора хемилюминесцентных реагентов и окислителя светом в полосе поглощения окислителя образуются активные формы окислителя, способные возбудить ХЛ подходящего хемилуминофора. Так, при смешивании облученного УФ-светом раствора нитрата калия с необлученным раствором люминола удалось возбудить хемилюминесценцию люминола.¹²⁶ Ион нитрата имеет две полосы поглощения в УФ-диапазоне при 202 ($\epsilon = 9500$) и 304 нм ($\epsilon = 7$). Хемилюминесценция люминола возникает только при облучении раствора нитрата в области, соответствующей первой полосе поглощения. Авторы предположили, что окисление и возбуждение ХЛ люминола вызывает пероксинитрит (ONOO^-), который образуется из нитрата (NO_3^-) в результате внутримолекулярной перегруппировки при возбуждении. Пероксинитрит, в отличие от нитрата, является сильным окислителем, способным инициировать процессы хемилюминесцентного окисления люминола.^{127–130} В этом случае полученный фотохимически пероксинитрит является структурным изомером исходного аниона. Обратная реакция¹³¹ будет рассмотрена в следующем разделе.

Хемилюминесцентная реакция люминола с фотоактивированным реагентом применялась для определения нитратов в воде.^{126, 132} Описаны также сложные хемилюминесцентные реакции фотоактивированных молекул ClO_2 и SO_2 в смеси хлорной и серной кислот.¹³³

* * *

Мысленно объединив процедуру фотохимического получения хемилуминофоров с процедурой их наблюдения, мы получим «полную» систему, в которой внешнее световое воздействие на исходную реакционную смесь приводит к хемилюминесценции. Следовательно, примеры получения пероксида лопина из лопина и диоксетана из алкена в присутствии сенсibilизаторов и растворенного кислорода, описанные выше, можно было рассмотреть в разделе, посвященном ФСХЛ. Однако это не относится к тем примерам, в которых либо на стадии воздействия света для реакций

требуются обескислороженные растворы, либо протекание реакций не зависит от присутствия кислорода. Первичными фотопроцессами (помимо фотоокисления) могут быть реакции фотовосстановления, фотоприсоединения и фотоизмеризации, что значительно расширяет круг фотохимических процессов, которые происходят в хемилюминесцентных системах, создаваемых светом.

IV. Фотоиндуцированная хемилюминесценция

В периоды энергетических кризисов идея использования солнечной энергии получает новый импульс. Начинают активно проводиться исследования как по преобразованию света в электричество, так и по запасанию солнечной энергии в виде внутренней энергии продуктов фотохимических реакций: H_2O_2 (см.¹³⁴), структурных изомеров различных соединений.¹³⁵ Работы второго направления стимулировали также изучение и обратного процесса — преобразования внутренней энергии фотопродуктов в электронное возбуждение и далее в свет.

1. Фотонизомеры

Структурную формулу молекулы C_6H_6 можно представить в виде трех валентных (или структурных) изомеров — бензола (**43**), бензола Дьюара (**44**) и бензвалена (**45**). Структуры **44** и **45** обнаружены в продуктах фотопревращений изомера **43**.



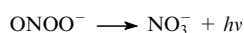
Энтальпия образования структуры **44** на $251 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ больше, чем бензола. Реакция изомеризации $\text{44} \rightarrow \text{43}$ имеет энергию активации $\sim 96 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; следовательно, в элементарном акте перестройки молекулы выделяется энергия $\sim 347 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это сопоставимо с энергией триплетного состояния структуры **43** ($355 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), но меньше энергии его возбужденного синглетного состояния ($481 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Можно ожидать, что при такой изомеризации будет происходить хемивозбуждение бензола в триплетное состояние ($^3\text{43}$). Данный процесс был исследован в статье¹³⁶. Поскольку состояние $^3\text{43}$ в условиях эксперимента (раствор при комнатной температуре) является безызлучательным, то для его детектирования использовали триплет-синглетный перенос энергии с частиц $^3\text{43}$ на синглетное состояние флуорофора — 9,10-дибромантрацена (DBA) — с энергией $310 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для такого переноса энергии существует запрет по спину, но благодаря эффекту тяжелого атома (Br) запрет снимается. Триплет-синглетный перенос энергии на DBA достаточно эффективен. Реакция $\text{44} \rightarrow \text{43}$, идущая при нагревании раствора, в присутствии DBA сопровождается хемилюминесценцией со спектром, характерным для флуоресценции DBA. Эффективность хемивозбуждения в процессе $\text{44} \rightarrow ^3\text{43}$ составляет $\sim 2 \cdot 10^{-4}$, а в случае 1,4-дихлорбензола $\sim 10^{-3}$.

Таким образом, в работе¹³⁶ было впервые показано, что энергия, запасенная в молекуле, может превращаться в энергию электронного возбуждения, а при подходящих условиях — в световую энергию. В дальнейшем это было продемонстрировано на примере термической изомеризации дьюаровского ацетофенона,¹³⁷ 3,3'-бис(циклопропенила) и диметильных производных бензола Дьюара.¹³⁸

Реакция $\text{45} \rightarrow \text{43}$ не сопровождается ХЛ,¹³⁹ несмотря на то что в элементарном акте выделяется больше энергии, чем в рассмотренной выше изомеризации $\text{44} \rightarrow \text{43}$. В первом случае энергия полностью переходит в тепло. Причиной этого

является сильное различие конфигураций структур **43** и **45**. В реакции $45 \rightarrow 43$ ядра молекулярного остова должны перемещаться на значительные расстояния, что сопровождается возбуждением колебательных мод и диссипацией энергии. В случае же изомеризации $44 \rightarrow 43$ конфигурации частиц **44** и **43** практически идентичны («двускатная крыша»), поэтому перестройка ядерного остова минимальна.

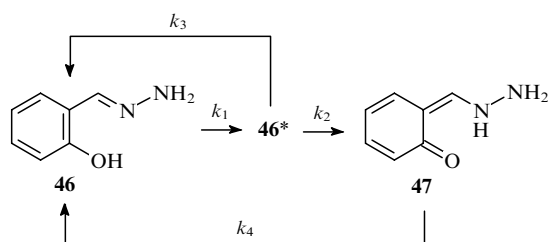
Выше отмечалось (см. раздел III.2), что пероксинитрит можно рассматривать как фотоизомер нитрата. Установлено,¹³¹ что самопроизвольная изомеризация пероксинитрита в нитрат



сопровождается ХЛ с квантовым выходом $\sim 10^{-9}$. При этом квантовый выход хемивозбуждения эмиттера (пероксинитрита) достигает очень высокого значения (0.2).

Структурная изомеризация происходит также при внутримолекулярном фотопереносе протона или атома водорода. В этом случае запасенная энергия невелика, однако если реакционная способность образующегося изомера будет существенно выше, чем исходного, то он сможет вступать во взаимодействия, затрудненные для исходного реагента.

Показано,¹⁴⁰ что реакция гидразона салицилового альдегида (**46**) с основанием становится хемилюминесцентной, если водный раствор гидразона **46** предварительно облучить видимым (400–540 нм) светом с интенсивностью всего несколько милливольт на 1 кв. м. При освещении происходит изомеризация неактивной бензоидной формы **46** в активную хиноидную форму **47**. Кинетическую схему фотоиндуцированного образования изомера **47** можно представить следующим образом:

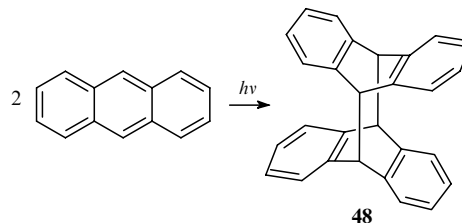


Здесь k_1 — формальная константа скорости фотовозбуждения гидразона **46**, пропорциональная интенсивности света (оптическая плотность растворов существенно меньше 1); k_2 — константа скорости превращения возбужденной молекулы **46*** в продукт; k_3 — константа скорости, учитывающая все возможные процессы деградации возбужденного состояния **46***, не ведущие к соединению **47**; k_4 — константа скорости реакции $47 \rightarrow 46$ (при комнатной температуре $k_4 = (6 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). Величина энергетического барьера для перехода $47 \rightarrow 46$ составляет 18 кДж·моль⁻¹. При постоянном освещении концентрация изомера **47** через определенное время принимает стационарное значение, которое зависит от интенсивности света и температуры и увеличивается при замене H₂O на D₂O.

Реакции основания с обоими изомерами (**46** и **47**) экзотермичны, их конечным продуктом, вероятно, является анион гидразона. Однако поскольку энтальпия образования изомера **47** на 130 кДж·моль⁻¹ больше, чем изомера **46**, то выделяющейся энергии в одном случае достаточно, а в другом — слишком мало для возбуждения продукта реакции с основанием. Поэтому хемилюминесценция сопровождает только реакцию основания с соединением **47**, но не с гидразоном **46**.

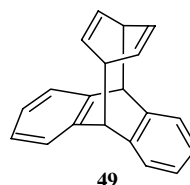
2. Фотодимеры

Фотодимеризация антрацена — первая изученная фотохимическая реакция. В 1867 г. Фрицше обнаружил, что из стоящего на солнце бензольного раствора антрацена выделяется нерастворимое вещество «paraphoten» (цит. по¹⁴¹) — димер **48**, плавящийся с выделением антрацена.



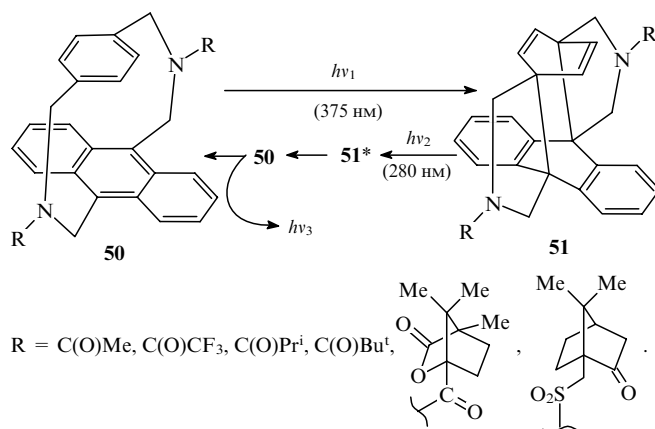
Позже было найдено,¹³⁵ что в этой реакции происходит запасание энергии.

В работах^{142, 143} описан синтез различных циклодимеров антрацена и бензола, в частности [4π + 4π]-гетеродимера **49**, и изучены их превращения.



Оказалось, что термическое разложение гетеродимера **49** — темновая реакция, а фотоиндуцированный распад сопровождается ХЛ с эффективностью хемивозбуждения синглетного антрацена ~ 0.9 ! На схеме энергетических уровней, представленных на рис. 3, видно, что в области периклического минимума энергия поглощенного фотона оказывается уже в большей степени потраченной в реакции,¹⁴⁴ поскольку на создание хемилюминесцентного фотона расходуется уже химическая энергия, выделяющаяся при распаде гетеродимера. Таким образом, процесс испускания света в данном случае — это действительно хемилюминесценция.

В работах^{145, 146} описан синтез соединений, в которых фотоциклизуемые ароматические фрагменты (те же бензол и антрацен) соединяются мостиковыми цепочками, придающими фрагментам определенную подвижность. В результате удалось наблюдать всю последовательность превращений: циклизацию при облучении светом 375 нм, рециклизацию при облучении светом 280 нм, хемивозбуждение и ХЛ продукта.



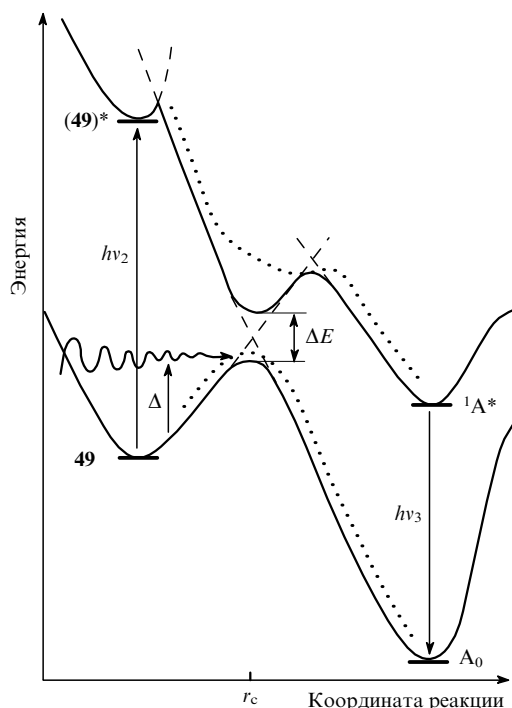
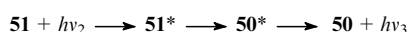


Рис. 3. Сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции при термоллизе и при фотоиндуцированном распаде гетеродимера **49**.^{142, 143}

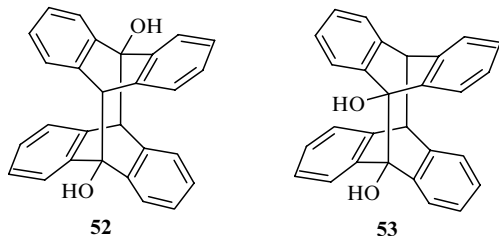
A_0 , $1A^*$ — основное и возбужденное синглетное состояния антрацена; r_c — критическая точка.

При введении заместителей R в мостик изменяется расстояние между плоскостями бензольного и антраценового фрагментов, что позволяет контролировать поверхность потенциальной энергии по пути реакции. Сечение поверхности потенциальной энергии по маршруту реакции



также можно представить кривыми, подобными кривым на рис. 3 (основное и возбужденное состояния молекулы **50** соответствует частицам **49**, а молекулы **51** — антрацену).

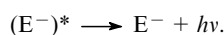
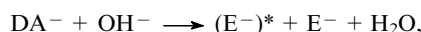
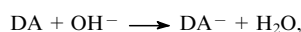
Запрет на образование возбужденного продукта в ходе термической реакции распада фотодимера может быть значительно ослаблен (или даже снят), если в ходе реакции происходит ионизация молекул. Показано,^{147, 148} что распад фотодимеров антрола — **52** («голова к хвосту») и **53** («голова к голове») — при действии основания сопровождается ХЛ со спектром, аналогичным спектру флуоресценции аниона антрола.



Ранее ХЛ фотолизированных растворов антрона связывали исключительно с ХЛ его пероксидных производных.¹⁴⁹ Продукты фотолиза антрона были разделены с помощью высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ).¹⁴⁸ Индекс удерживания (R_f) полосы с веществом, обладающим хемилюминесцентной активностью в реакции с основанием,

отличается от значения R_f полосы пероксида, проявляющейся в цветной реакции с иодом. Полосы удалось лучше разделить при использовании обращенно-фазовой ВЭТСХ. В этом случае была зарегистрирована ХЛ как фотодимера, так и пероксидов, причем ХЛ фотодимера оказалась более чем в 10 раз сильнее.

Фотодимеры антрола (**DA**) **52** и **53** при депротонировании обеих гидроксильных групп распадаются на два аниона антрола (E^-). Учитывая большую величину энергии, выделяющейся при образовании двух молекул антрацена с сопряженными системами связей, продуктом распада **DA** может оказаться электронно-возбужденное состояние:



В спиртовом экстракте сухой травы зверобоя, который способен синтезировать и накапливать различные производные антрацена, методом ВЭЖХ с ХЛ-детектированием было обнаружено соединение, идентичное фотодимеру антрола.

V. Аналитические применения

Хемилюминесцентный анализ вызывает устойчивый интерес со стороны биологов и медиков и в перспективе способен стать рутинным видом анализа для многих лабораторий медико-биологического профиля.

Новые возможности открывают достижения нанотехнологий, использующих 10–100-нанометровые частицы металлов с «необычными» свойствами в качестве преобразователей и усилителей флуоресценции и ХЛ.^{150, 151} В хемилюминесцентных системах, созданных светом, последний выступает в роли дешевого доступного и удобного реагента.

Фотосенсибилизированная ХЛ различных хемилюминофоров применялась для определения активности супероксиддисмутазы и антиоксидантного действия различных веществ,^{33–39, 41, 42, 59, 63–70} а также в хемилюминесцентном иммуноанализе.³² На основе измерения хемилюминесценции, сопровождающей фотоокисление, предложен способ оценки состояния музейных и архивных объектов и материалов.^{152, 153} Разработан способ исследования фотостабильности полимеров.^{154–158}

Описано¹¹¹ фотохимическое получение диоксетанов и их применение в кинетическом анализе олефинов в режиме *on line*.

Посредством фотохимической модификации 4,5-дигидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты (хромотроповая кислота) получен высокоселективный хемилюминесцентный индикатор озона.¹⁵⁹

Хемилюминесцентные системы, созданные действием света, предложены для анализа полиароматических углеводородов;⁷⁴ фармацевтических препаратов^{125, 160, 161} и пестицидов.¹²³

VI. Заключение

Из материалов, представленных в обзоре, следует, что вопрос о классификации хемилюминесцентных систем, создаваемых действием света, снимается, как только становится ясным механизм действия света на изучаемую систему.

Классификация «родительских» фотохимических механизмов уже имеется. В настоящее время в хемилюминесцентных системах, создаваемых действием света, «родительские» механизмы представлены фотоокислением различных типов и видов, структурной фотоизмеризацией, фотопереносом протона (атома водорода) и фотодимеризацией.

Любая другая классификация, не связанная с механизмом химического действия света, будет иметь случайный характер, например классификация на основе различия кинетики ХЛ. Авторы, предложившие ввести новый термин «фото-запасаемая ХЛ»,¹¹⁴ отличают ее от других тем, что она не имеет вид затухающего послесвечения после светового воздействия, а требует иницирующего действия основания. Нам это различие представляется непринципиальным. Действительно, если изменить условия эксперимента: добавить основание в раствор заранее и использовать импульсное световое воздействие, то кинетика хемилюминесценции будет иметь вид затухающего послесвечения.

Нельзя не отметить сходство реакции различных исследователей на первое знакомство с хемилюминесцентными системами, создаваемыми светом. Вначале (длительный период) — недоумение, вызванное непониманием причин разброса результатов эксперимента при изучении хемилюминесцентной реакции. Затем — удивление при обнаружении, что растворы, приготовленные или длительное время хранившиеся в темноте, не дают хемилюминесцентной реакции. Кроме того, странным кажется эффективность действия обычного лабораторного освещения.

Однако фотохимическая активность простого освещения не должна удивлять. При обычном освещении через площадку в 1 см² каждую секунду проходит более 10¹³ фотонов, что в 10⁹ раз больше предела чувствительности лабораторных хемилюминометров, поэтому в образующийся разрыв могут попасть многочисленные химические системы, для которых произведение эффективностей поглощения, фотохимического преобразования и хемилюминесценции продукта является величиной, не меньшей 10⁻⁹.

После того как была установлена важная роль кислорода в люминесценции и в фотохимических реакциях, исследователи с осторожностью стали относиться к присутствию растворенного кислорода. Теперь, когда изучено достаточно большое число хемилюминесцентных систем, создаваемых светом, настало время для появления такой настороженности и в отношении световых условий приготовления растворов и реакционных смесей.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 05-03-32730) и Отделение химии и наук о материалах РАН (программа № 1, 2004–2006 гг.).

Литература

1. A.Ellingson, H.T.Karnes. *Biomed. Chromatogr.*, **12**, 8 (1998)
2. M.Adamczyk, J.Grote, P.G.Mattingly, J.A.Moore, Y.Pan. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence*. Abbott Park, 2000
3. H.Okamoto, M.Owari, M.Kimura, K.Satake. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7453 (2001)
4. J.H.Lee, J.Je, M.A.Schlautman, E.R.Carraway. *Chem. Commun.*, 270 (2003)
5. H.Kautsky. *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 216 (1939)
6. А.А.Красновский мл. В кн. *Возбужденные молекулы. Кинетика превращений*. Наука, Ленинград, 1982. С. 32
7. *Light and Life*. (Eds W.D.McElroy, H.B.Glass). Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1961
8. A.A.Frimer. *Spectrum*, **13** (2), 9 (2000)
9. B.L.Strehler, W.Arnold. *J. Gen. Physiol.*, **34**, 809 (1951)
10. A.G.Ferrari, B.L.Strehler, W.E.Arthur. In *Research in Photosynthesis*. (Ed. H.Gaffran). Interscience, New York, 1957. P. 45
11. Ф.Ф.Литвин, Ю.А.Владимиров, А.А.Красновский. *Успехи физ. наук*, **71**, 149 (1960)
12. Ф.Ф.Литвин, А.А.Красновский мл. *Докл. АН СССР*, **173**, 451 (1967)
13. А.А.Красновский мл., Ф.Ф.Литвин. *Мол. биология*, **1**, 699 (1967)
14. А.А.Красновский мл., Ф.Ф.Литвин. *Биофизика*, **13**, 146 (1968)
15. А.А.Красновский мл., М.Г.Шапошникова, Ф.Ф.Литвин. *Биофизика*, **19**, 650 (1974)
16. А.А.Красновский мл., М.Г.Шапошникова. *Мол. биология*, **8**, 666 (1974)
17. A.A.Krasnovsky Jr., F.F.Litvin. *Photochem. Photobiol.*, **20**, 133 (1974)
18. C.Balny, J.Canva, P.Douzou, J.Bourdon. *Photochem. Photobiol.*, **10**, 375 (1969)
19. K.Kuschnir, T.Kuwana. *J. Chem. Soc. D*, **5**, 193 (1969)
20. L.E.Manring, J.Eriksen, C.S.Foote. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4275 (1980)
21. I.B.C.Matheson, J.Lee. *Photochem. Photobiol.*, **12**, 9 (1970)
22. I.B.C.Matheson, J.Lee. *Photochem. Photobiol.*, **24**, 605 (1976)
23. В.Н.Емохонов, М.М.Трибель, А.Д.Климов, Л.И.Колесникова, Е.Л.Франкевич. *Хим. физика*, **3**, 12 (1984)
24. А.Д.Климов, В.Н.Емохонов, В.А.Кузьмин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **12**, 2811 (1985)
25. A.D.Klimov, S.R.Marulidi, S.F.Lebedkin, V.N.Emokhonov. In *Bioluminescence and Chemiluminescence. Current Status*. (Eds P.E.Stanley, L.J.Kricka). Wiley, Chichester; New York; Toronto, 1991. P. 171
26. A.D.Klimov, S.F.Lebedkin, V.N.Emokhonov. *J. Photochem. Photobiol. A*, **68**, 191 (1992)
27. S.F.Lebedkin, A.D.Klimov, V.N.Emokhonov. *Mendeleev Commun.*, **3**, 203 (1993)
28. N.Yasuta, S.Takahashi, N.Takenaka, T.Takemura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1997 (1999)
29. Б.А.Русин. В кн. *Биохемилюминесценция*. (Под ред. А.И.Журавлева). Наука, Москва, 1983. С. 69
30. G.Merenyi, J.Lind, T.E.Erikson. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7716 (1986)
31. G.Merenyi, J.Lind, X.Shen, T.E.Erikson. *J. Phys. Chem.*, **94**, 748 (1990)
32. M.Motsenbocker, T.Sugawara, M.Shintani, H.Masuya, Y.Ichimori, K.Kondo. *Anal. Chem.*, **65**, 403 (1993)
33. I.N.Popov, J.Hornig, R.von Baehr. *Z. Med. Labor. Diagn.*, **26**, 417 (1985)
34. I.N.Popov, G.Lewin, R.von Baehr. *Biomed. Biochem. Acta*, **46**, 775 (1987)
35. I.N.Popov, G.Lewin. *Free Rad. Biol. Med.*, **17**, 267 (1994)
36. I.N.Popov, G.Lewin. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **31**, 1 (1996)
37. I.N.Popov, G.Lewin. *Methods Enzymol.*, **300**, 437 (1999)
38. I.N.Popov, H.Volker, G.Lewin. *Redox Rep.*, **6**, 43 (2001)
39. O.V.Vasil'eva, I.N.Popov, G.Lewin, Yu.A.Vladimirov. *Membr. Cell. Biol.*, **12**, 287 (1998)
40. R.L.Prior, X.Wu, K.Schaich. *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 4290 (2005)
41. Д.В.Магин, Г.Левин, И.Н.Попов. *Вопр. мед. химии*, **45**, 70 (1999)
42. Д.В.Магин, Д.Ю.Измайлов, И.Н.Попов, Г.Левин, Ю.А.Владимиров. *Вопр. мед. химии*, **46**, 419 (2000)
43. C.Dodeigne, L.Thunus, R.Lejeune. *Talanta*, **51**, 415 (2000)
44. N.Yasuta, N.Takenaka, T.Takemura. *Chem. Lett.*, **28**, 451 (1999)
45. С.В.Конов, М.А.Катибников. *Биофизика*, **6**, 638 (1961)
46. М.А.Катибников, С.В.Конов. *Биофизика*, **7**, 150 (1962)
47. И.И.Сапежинский, Ю.В.Силаев, Н.М.Эмануэль. *Докл. АН СССР*, **15**, 1378 (1964)
48. И.И.Сапежинский, Ю.В.Силаев, Е.Г.Донцова. *Биофизика*, **10**, 429 (1965)
49. И.И.Сапежинский, В.А.Волошин. *Биофизика*, **13**, 517 (1968)
50. И.И.Сапежинский, Е.Г.Донцова. *Докл. АН СССР*, **192**, 838 (1970)
51. И.И.Сапежинский, Е.Г.Донцова. *Биофизика*, **17**, 406 (1972)
52. И.И.Сапежинский. *Биофизика*, **17**, 528 (1972)
53. И.И.Сапежинский, Е.Г.Донцова, В.М.Ширяев. *Хим. высоких энергий*, **6**, 542 (1972)
54. И.И.Сапежинский, Е.Г.Донцова. *Биофизика*, **18**, 813 (1973)
55. И.И.Сапежинский, Е.Г.Донцова. *Хим. высоких энергий*, **7**, 62 (1973)
56. Е.Л.Лозовская, И.И.Сапежинский. *Жур. физ. химии*, **64**, 1012 (1990)

57. Е.Л.Лозовская, Г.Д.Каплунский. *Хим. высоких энергий*, **26**, 87 (1992)
58. Е.Л.Лозовская, Е.Н.Макареева, И.В.Большакова, И.И.Сапежинский. *Радиационная биология. Радиозология*, **36**, 405 (1996)
59. И.И.Сапежинский. *Биополимеры. Кинетика радиационных и фотохимических превращений*. Наука, Москва, 1988
60. J.Slawinski, M.Elbanowski, D.Slawinska. *Photochem. Photobiol.*, **32**, 253 (1980)
61. S.N.Krylov, S.M.Krylova. *Photochem. Photobiol.*, **63**, 621 (1996)
62. A.W.Berger, J.N.Driscoll, J.S.Driscoll, J.A.Pirog, H.Linschitz. *Photochem. Photobiol.*, **7**, 415 (1968)
63. Е.Л.Лозовская, Г.Д.Каплунский, И.И.Сапежинский. *Биофизика*, **35**, 912 (1990)
64. Е.Л.Лозовская, И.И.Сапежинский. *Биофизика*, **38**, 31 (1993)
65. Д.Жамъянсурен, Б.Бургэдбазар, Д.Сэлэнгэ, Я.Жамъянсан, Е.Л.Лозовская, И.И.Сапежинский. *Биофизика*, **38**, 1094 (1993)
66. И.В.Большакова, Е.Л.Лозовская, И.И.Сапежинский. *Биофизика*, **42**, 480 (1997)
67. Е.Л.Лозовская, Е.Н.Макареева, Ю.В.Македонов, И.И.Сапежинский. *Биофизика*, **42**, 549 (1997)
68. Е.Л.Лозовская, И.В.Большакова, Е.Н.Макареева, И.И.Сапежинский. *Вопр. мед. химии*, **44**, 118 (1998)
69. М.А.Бабижаев, Е.Н.Макареева, Е.Л.Лозовская, Ю.А.Льюкин, И.И.Сапежинский. *Биохимия*, **63**, 620 (1998)
70. Е.Л.Лозовская, Л.С.Вартанян. *Биохимия*, **65**, 704 (2000)
71. J.Stauff, H.Wolf. *Z. Naturforsch., B*, **19**, 87 (1964)
72. С.Л.Аксенцев, Г.Д.Ниссенбаум, С.В.Конев. *Биофизика*, **13**, 428 (1968)
73. С.Л.Аксенцев, Г.Д.Ниссенбаум, С.В.Конев, И.М.Окунь. *Мол. биология*, **4**, 184 (1970)
74. J.Stauff, G.Stark. *Z. Naturforsch., B*, **41**, 113 (1986)
75. A.W.Berger, J.N.Driscoll, J.A.Pirog. *Photochem. Photobiol.*, **4**, 1123 (1965)
76. H.Kawata, T.Kumagai, S.Niizuma. *Chem. Lett.*, **28**, 985 (1999)
77. H.Kawata, T.Kumagai, T.Morita, S.Niizuma. *J. Photochem. Photobiol. A*, **138**, 281 (2001)
78. В.А.Беляков, Р.Ф.Васильев, Г.Ф.Федорова. *Докл. АН СССР*, **239**, 344 (1978)
79. Р.Ф.Васильев. В кн. *Биохемилюминесценция*. (Под ред. А.И.Журавлева). Наука, Москва, 1983. С. 31
80. Р.Ф.Васильев, Г.Ф.Федорова. *Кинетика и катализ*, **45**, 695 (2004)
81. S.Monti, S.Sortino. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**, 877 (2002)
82. Е.Н.Макареева, Е.Л.Лозовская, С.В.Зеленцов. *Хим. высоких энергий*, **35**, 204 (2001)
83. С.В.Зеленцов, Е.Б.Кормильцева, А.Б.Жезлов. *Хим. высоких энергий*, **36**, 121 (2002)
84. E.Lippert. *Z. Phys. Chem.*, **2**, 328 (1954)
85. Р.Н.Нурмухаметов. *Поглощение и люминесценция ароматических соединений*. Химия, Москва, 1971
86. Б.М.Красовицкий, Б.М.Болотин. *Органические люминофоры*. Химия, Москва, 1984
87. A.P.Mamedov, M.I.Rustamov, R.A.Dzhafarov, Ch.K.Salmanov. *Turk. J. Chem.*, **24**, 35 (2000)
88. J.Slawinski, W.Puzyna, D.Slawinska. *Photochem. Photobiol.*, **28**, 75 (1978)
89. W.Puzyna, J.Slawinski, D.Slawinska. *Zesz. Problem. Postepow Nauk Rolniczych.*, **271**, 337 (1984)
90. R.E.Milofsky, J.W.Birks. *Anal. Chem.*, **62**, 1050 (1990)
91. I.N.Rodenko, A.N.Osipov, E.P.Lysenko, A.Ya.Potapenko. *J. Photochem. Photobiol. B*, **19**, 39 (1993)
92. J.Sonnenberg, D.M.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5685 (1964)
93. E.H.White, M.J.C.Harding. *Photochem. Photobiol.*, **4**, 1129 (1965)
94. S.Boyatzis, J.Nikokavouras. *J. Photochem. Photobiol. A*, **44**, 335 (1988)
95. J.C.Hummelen, T.M.Luider, H.Wynberg. *Pure Appl. Chem.*, **59**, 639 (1987)
96. I.Bronstein, L.J.Kricka. In *Nonradioactive Labeling and Detection of Biomolecules*. (Ed. Ch.Kessler). Springer-Verlag, Berlin, 1992. P. 262
97. Г.Л.Шарипов, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов*. Наука, Москва, 1990
98. W.Adam, A.V.Trofimov. In *The Chemistry of Peroxides*. Wiley, Chichester, 2006. P. 1171
99. H.Wieringa, J.Strating, H.Wynberg, W.Adam. *Tetrahedron Lett.*, **13**, 169 (1972)
100. G.B.Schuster, N.J.Turro, H.C.Steinmetzer, A.P.Schaap, G.Faler, W.Adam, J.-C.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7110 (1975)
101. C.W.Jefford, A.F.Boschung. *Helv. Chim. Acta*, **60**, 2673 (1977)
102. A.P.Schaap, T.-S.Chen, R.S.Handley, R.DeSilva, B.P.Giri. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1155 (1987)
103. Г.А.Толстиков, Г.Л.Шарипов, С.С.Остахов, А.И.Волошин, У.М.Джемилев, В.П.Казаков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **10**, 2174 (1985)
104. A.P.Schaap, S.D.Gagnon. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3504 (1982)
105. A.P.Schaap, R.S.Handley, B.P.Giri. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 935 (1987)
106. A.P.Schaap, M.D.Sandison, R.S.Handley. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1159 (1987)
107. A.L.Baumstark. In *Advances in Oxygenated Processes. Vol. 1*. (Ed. A.L.Baumstark). JAI Press Inc., Greenwich, 1988. P. 31
108. A.V.Trofimov, R.F.Vasil'ev, K.Mielke, W.Adam. *Photochem. Photobiol.*, **62**, 35 (1995)
109. A.V.Trofimov, K.Mielke, R.F.Vasilev, W.Adam. *Photochem. Photobiol.*, **63**, 463 (1996)
110. N.Suzuki, Y.Kazui, Y.Izawa. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 95 (1982)
111. H.A.G.Niederlaender, F.W.Engelaer, C.Gooijer, N.H.Velthorst. In *Bioluminescence and Chemiluminescence. Current Status*. (Eds P.E.Stanley, L.J.Kricka). Wiley, Chichester, 1991. P. 227
112. M.K.Kalinowski, Z.R.Grabowski. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 926 (1966)
113. M.K.Kalinowski, Z.R.Grabowski, B.Pakula. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 918 (1966)
114. K.Papadopoulos, D.Dimotikali, J.Nikokavouras. *J. Photochem. Photobiol. A*, **103**, 51 (1997)
115. K.Papadopoulos, J.Lignos, M.Stamatakis, D.Dimotikali, J.Nikokavouras. *J. Photochem. Photobiol. A*, **115**, 137 (1998)
116. I.Kamiya. *Pure Appl. Chem.*, **64**, 1356 (1992)
117. D.M.Hercules, F.E.Lytle. *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4745 (1966)
118. F.E.Lytle, D.M.Hercules. *Photochem. Photobiol.*, **13**, 123 (1971)
119. A.Juris, V.Balzani, F.Barigletti, S.Compagna, P.Belser, A.Von Zelewsky. *Coord. Chem. Rev.*, **84**, 85 (1988)
120. R.D.Gerardi, N.W.Barnett, S.W.Lewis. *Anal. Chim. Acta*, **378**, 1 (1999)
121. F.Bolletta, A.Juris, M.Maestri, D.Sandrini. *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L175 (1980)
122. S.Yamazaki, K.Ozaki, K.Saito, T.Tanimura. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **18**, 68 (1995)
123. T.Perez-Ruiz, C.Martinez-Lozano, V.Tomas, J.Martin. *Analyst*, **127**, 1526 (2002)
124. B.A.Gorman, P.S.Francis, N.W.Barnett. *Analyst*, **131**, 616 (2006)
125. B.Gómez-Taylor, M.Palomeque, J.V.G.Mateo, J.M.Calatayud. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **41**, 347 (2006)
126. И.Е.Калининченко, Н.Ф.Куцевская, А.Т.Пилипенко. *Журн. аналит. химии*, **43**, 1051 (1988)
127. K.Kikuchi, T.Nagano, H.Hayakawa, Y.Hirata, M.Hirobe. *Anal. Chem.*, **65**, 1794 (1993)
128. K.Kikuchi, T.Nagano, H.Hayakawa, Y.Hirata, M.Hirobe. *J. Biol. Chem.*, **268**, 23106 (1993)
129. R.Radi, T.P.Cosgrover, J.S.Beckman, B.A.Freeman. *Biochem. J.*, **290**, 51 (1993)
130. K.Van Dyke, P.McConnell, L.Marquardt. *Luminescence*, **15**, 37 (2000)
131. V.S.Sharov, E.S.Driomina, T.Wingerath, W.Stahl, H.Sies, K.Briviba. *J. Photochem. Photobiol. B*, **47**, 142 (1998)
132. L.Renmin, L.Daojie, S.Ailing, L.Guihua. *Talanta*, **42**, 437 (1995)
133. В.П.Казаков, Л.А.Хамидуллина, Д.Д.Афоничев, Г.С.Паршин, С.Н.Загидуллина. В кн. *Химия урана*. Наука, Москва, 1981. С. 258
134. J.E.Guillet. *Pure Appl. Chem.*, **63**, 917 (1991)
135. G.Jones II, S.-H.Chiang, P.T.Xuan. *J. Photochem.*, **10**, 1 (1979)

136. P.Lechtken, R.Breslow, A.H.Schmidt, N.J.Turro. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3025 (1973)
137. N.J.Turro, G.B.Schuster, J.Pouliquen, R.Pettit, C.Mauldin. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6797 (1974)
138. N.J.Turro, G.B.Schuster, R.G.Bergman, K.J.Shea, J.H.Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4758 (1975)
139. N.J.Turro, C.A.Renner, T.J.Katz, K.B.Wiberg, H.A.Connon. *Tetrahedron Lett.*, **17**, 4133 (1976)
140. Ю.Б.Цаплев. *Хим. высоких энергий*, **39**, 129 (2005)
141. J.H.Penn, E.D.Cox. *Pure Appl. Chem.*, **64**, 1367 (1992)
142. N.-c.C.Yang, M.-J.Chen, P.Chen, K.T.Mak. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 853 (1982)
143. N.-c.C.Yang, M.-J.Chen, P.Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7310 (1984)
144. M.Kimura, H.Okamoto, H.Kura, A.Okazaki, E.Nagayasu, K.Satake, S.Morosawa, M.Fukazawa, H.Abdel-Halim, D.O.Cowan. *J. Org. Chem.*, **53**, 3908 (1988)
145. H.Okamoto, K.Satake, M.Kimura. *Chem. Lett.*, **26**, 873 (1997)
146. H.Okamoto, H.P.J.M.Dekkers, K.Satake, M.Kimura. *Chem. Commun.*, 1049 (1998)
147. Ю.Б.Цаплев, Р.Ф.Васильев. *Хим. высоких энергий*, **39**, 255 (2005)
148. Ю.Б.Цаплев, Р.Ф.Васильев. *Журн. физ. химии*, **80**, 795 (2006)
149. K.Papadopoulos, T.Triantis, K.Tsagaraki, D.Dimotikali, N.Iftimie, A.Meghea. *J. Photochem. Photobiol. A*, **152**, 11 (2002)
150. M.H.Chowdhury, K.Aslan, S.N.Malyn, J.R.Lakowicz, C.D.Geddes. *Appl. Phys. Letters*, **88**, 173104 (2006)
151. J.R.Lakowicz. *Plasmonics*, **1**, 5 (2006)
152. J.M.Gromek, M.R.Derrick. *Polym. Degrad. Stab.*, **39**, 261 (1993)
153. M.R.Derrick, E.F.Doehne, A.E.Parker, D.C.Stulik. *J. Am. Inst. Conser.*, **33**, 171 (1994)
154. H.Kihara, T.Yabe, S.Hosoda. *Polym. Bull.*, **29**, 369 (1992)
155. F.Konoma, X.Cai, Z.Osawa. *Polym. Degrad. Stab.*, **69**, 105 (2000)
156. T.Corrales, F.Catalina, C.Peinado, N.S.Allen, E.Fontanc. *J. Photochem. Photobiol. A*, **147**, 213 (2002)
157. J.Rychlý, M.Strlic, L.Matisová-Rychlá, J.Kolar. *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 357 (2002)
158. J.Malesič, J.Kolar, M.Strlic, D.Kocar, D.Fromageot, J.Lemaire, O.Haillant. *Polym. Degrad. Stab.*, **89**, 64 (2005)
159. T.Takayanagi, X.-L.Su, P.K.Dasgupta, K.Martinelango, G.Li, R.S.Al-Horr, R.W.Shaw. *Anal. Chem.*, **75**, 5916 (2003)
160. K.Papadopoulos, T.Triantis, D.Dimotikali, J.Nikokavouras. *Anal. Chim. Acta*, **423**, 239 (2000)
161. V.David, R.M.Marin Saez, J.V.Garcia Mateo, J.Martinez Calatayud. *Analyst*, **125**, 1313 (2000)

LIGHT-INDUCED CHEMILUMINESCENCE

R.F.Vasil'ev, Yu.B.Tsaplev

*N.M.Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)137-4101*

The results of studies of light-induced chemiluminescence are described systematically. The conditions for the transformation of a dark chemical reaction into a chemiluminescent reaction are considered. Examples of photosensitised and photoinduced processes, as well as of analytical applications of photosensitised chemiluminescence are given.

Bibliography — 161 references.

Received 13th February 2006