

## ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕКИСЕИ С ХОРОШО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ АМИН- ЗАМЕЩЕННЫМИ ОКСАДИАЗОЛА, ОКСАЗОЛА И БЕНЗОИЛЭТИЛЕНА

Р. Ф. ВАСИЛЬЕВ и Дж. М. НАЛБАНДЯН

Ереванский государственный университет  
 Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 26 VI 1973

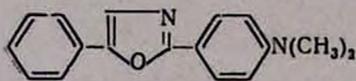
Обнаружена хемилюминесценция в реакции дициклогексилпероксидикарбоната с диметиланилином, замещенным в *л*-положении хорошо флуоресцирующими группами—оксазолом, оксадиазолом и бензоилэтиленом. Сравнение интенсивностей хемилюминесценции и реакционной способности аминов, а также спектров хемилюминесценции и флуоресценции показывает, что выход хемилюминесценции гораздо выше, чем с незамещенным диметиланилином, и энергия реакции «перетекает» к флуоресцентной части молекулы продукта, по-видимому, в момент его образования.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 14.

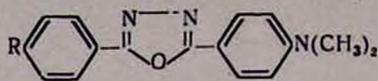
Хемилюминесценция наблюдается при реакциях различных аминов с разными перекисями [1—7]. Исследование систем типа ароматический амин—перекись показало, что реакция идет в две (если не больше) стадии: I) окисление исходного амина перекисью, II) окисление нового амин-продукта первой стадии—перекисью; причем обе стадии являются хемилюминесцентными [2,3].

В реакции *N,N*-диметиланилина (ДМА) с дициклогексилпероксидикарбонатом (ДЦГПК) выходы хемилюминесценции I и II стадий составляют соответственно  $10^{-11}$  и  $10^{-10}$  квантов на акт реакции между амином и перекисью, а константа скорости первой стадии в десять раз больше константы скорости второй стадии [3]. Спектральные и кинетические данные указывают на параллельное образование в каждой из стадий более одного эмиттера хемилюминесценции.

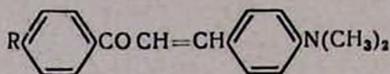
В данной работе показано, что хемилюминесценция становится более интенсивной, когда в ДМА вводятся хорошо флуоресцирующие группы. Исследована реакция с ДЦГПК производных ДМА, замещенных в *л*-положении к группе  $N(CH_3)_2$ : фенилоксазолом (I), фенилоксадиазолом (II и III) и бензоилэтиленом (IV—VIII). Наиболее подробно изучены соединения I—V.



I



II, R≡H; III, R≡Cl.

IV, R≡H; V, R≡Cl; VI, R≡Br; VII, R≡NO<sub>2</sub>; VIII, R≡OCH<sub>3</sub>.

Люминесцентные свойства молекул I—III практически не зависят от наличия или отсутствия диметиламиногруппы, они флуоресцируют с квантовым выходом 60—70, IV—0,03, V—0,06% (в толуоле) [8].

### Экспериментальная часть

Освобожденные от воздуха растворы аминов и ДЦГПК в бензоле смешивали в стеклянном вакуумируемом сосуде, установленном перед фотоумножителем или входной щелью светосильного монохроматора [9]. Спектры флуоресценции записывали в тех же условиях (растворитель, монохроматор), что и при записи спектров хемилюминесценции. Растворы аминов в бензоле  $\sim 10^{-4}$  М помещали в кювету из плавленого кварца и возбуждали фронтально светом 313 нм, выделяемым монохроматором ЗМР-3 из излучения ртутной лампы низкого давления. Другие детали методики приведены в работе [2].

### Результаты опытов и их обсуждение

В реакциях ДЦГПК с оксадиазолами II и III интенсивность свечения максимальна в момент смешивания реагентов и падает в течение нескольких минут, а затем медленно проходит через новый максимум. В реакциях с этиленпроизводными интенсивность сначала растет, достигая максимального значения, а затем падает (рис. 1). Введение кислорода не изменяет характера кинетических кривых хемилюминесценции, но интенсивность при этом увеличивается в несколько раз. Характер кинетических кривых согласуется с представлением [3] о стадийности реакции I, сохраняющейся, по-видимому, и для замещенных диметиланилинов.

Спектры хемилюминесценции практически совпадают со спектрами флуоресценции исходных веществ (рис. 2). Вообще говоря, эмиттерами хемилюминесценции являются не исходные реагенты, а продукты их превращений (если только не происходит перенос энергии от продуктов к исходным соединениям). Однако в данном случае люминофорные группы не затрагиваются реакцией (см. ниже), а спектры флуоресценции исследованных аминов слабо зависят от заместителей в аминной группе, поскольку они не включены в систему сопряженных связей. Поэтому совпадение спектров на рис. 2 неудивительно.

При сравнении интенсивностей хемилюминесценции нужно учитывать реакционную способность реагентов (аналог скорости возбуждения при фотолюминесценции). Нами сравнивалась реакционная способность люминесцирующих производных диметиланилина и соответствующих веществ (оксазолов, оксадиазолов и этиленов), содержащих и не содержащих группу  $N(CH_3)_2$ . За меру реакционной способности была принята скорость расходования ДЦГПК, измеряемая йодометрически. Вторая группа веществ оказалась не реакционноспособной, и можно было сделать вывод о том, что реакционноспособным участком молекул является диметиламинная группа.

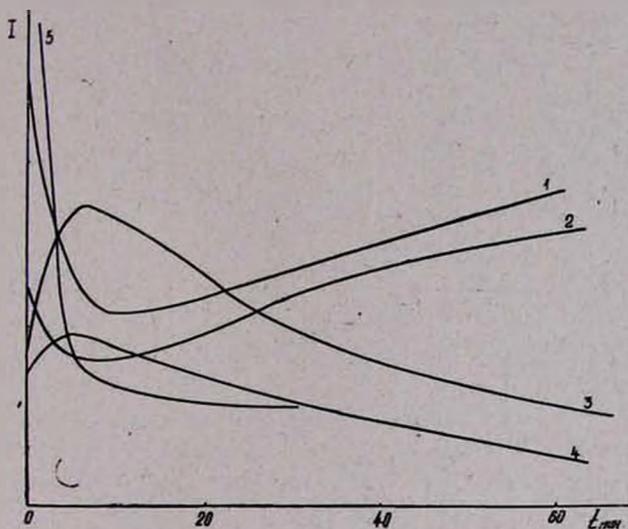


Рис. 1. Кинетические кривые хемилюминесценции при  $23^\circ$  и следующих начальных концентрациях ДЦГПК: 1. [III] —  $2,08 \cdot 10^{-2}$  М; 2. [I] —  $1,35 \cdot 10^{-2}$  М; 3. [V] —  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М; 4. [IV] —  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М; 5. [II] —  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М.

Йодометрически была исследована также кинетика расходования ДЦГПК в реакциях с различными аминами. При равных начальных концентрациях ДЦГПК и амина реакция следует кинетическому закону второго порядка (рис. 3)

$$1/[\text{ДЦГПК}] = 1/[\text{ДЦГПК}]_0 + kt.$$

Бимолекулярные константы скорости  $k$  различны для разных соединений, но все они меньше, чем для реакции ДЦГПК с ДМА (табл.). Бимолекулярный закон расходования перекиси соблюдается до глубины превращения 30—50%. На больших глубинах наблюдаются отклонения от бимолекулярного закона, т. е. те же характерные для ДЦГПК с ДМА особенности, обусловленные стадийностью реакции [3].

Для оценки выхода хемилюминесценции  $\eta$  использовались два приближенных метода. Первый метод основан на определении светосумм свечения:

$$\Sigma = \int Idt = \int \eta \left( -\frac{d[\text{ДЦГПК}]}{dt} \right) dt = -\eta \int d[\text{ДЦГПК}]$$

или, если светосумма определяется от начала реакции до полного израсходования реагента

$$\Sigma = \eta [\text{ДЦГПК}]_0.$$

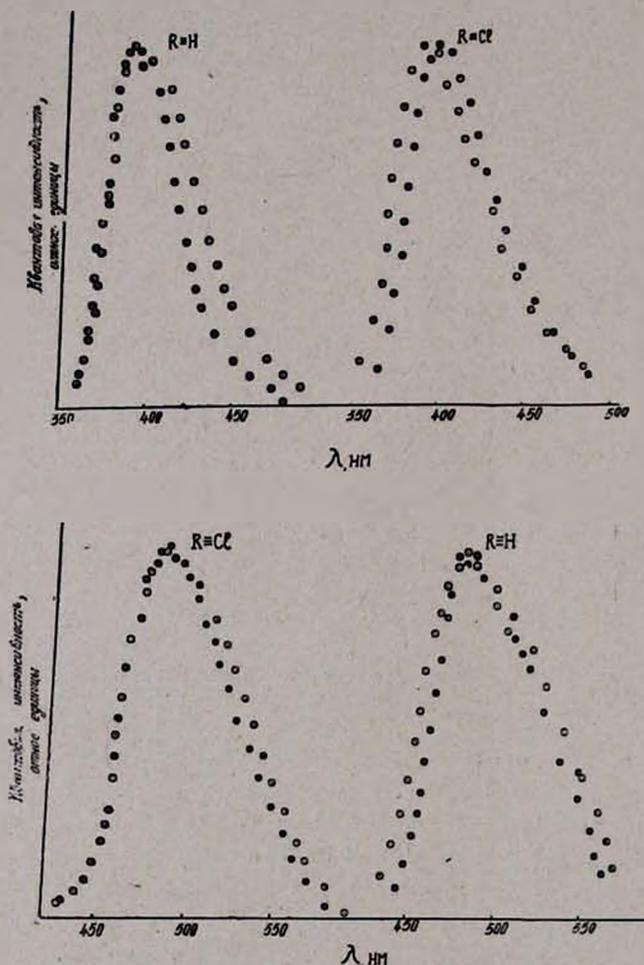


Рис. 2. а) Спектры хемилюминесценции  $\odot$  реакции ДЦГПК с II и III (из табл.) и  $\bullet$  флуоресценции этих же аминов.  $[\text{ДЦГПК}] = 2 \cdot 10^{-1}$  М;  $[\text{II и III}] = 10^{-3}$  М;  $\bullet$   $[\text{II и III}] = 10^{-4}$  М. б) Спектры хемилюминесценции  $\odot$  реакции ДЦГПК с IV и V (из табл.), и  $\bullet$  флуоресценции указанных аминов  $[\text{ДЦГПК}] = 2 \cdot 10^{-1}$  М,  $[\text{IV и V}] = 10^{-3}$  М,  $\bullet$   $[\text{IV и V}] = 10^{-4}$  М.

Щели  $7 \times 9$  мм, бензол. Температура  $23^\circ$ .

Таким образом, поскольку в данной серии опытов начальные концентрации ДЦГПК были одинаковы— $2,5 \cdot 10^{-3}$  М, относительные выходы хе-

милюминесценции были просто равны отношению светосумм. Эти данные приведены в третьем столбце таблицы. Недостатком этого способа является то, что получаемые выходы, опирающиеся на начальную концентрацию одного из реагентов, отражают всю реакцию в целом.

Таблица

Кинетические и хемилюминесцентные параметры реакций ДЦГПК с люминофор-замещенными производными ДМА при 25°

А м и н	$k, л./моль \cdot сек$	Относительный выход хемилюминесценции, оцененный по:		$1/k$ [ДЦГПК] <sub>0</sub> , мин
		светосумме	интенсивности	
Диметиланилин	0,2–0,3	1	1	3
Оксазол I	0,035	70	60	20
Оксадиазол II	0,023	10	40	30
Оксадиазол III	0,017	150	260	40
Этилен IV	0,044	100	170	17
Этилен V	0,043	120	230	17

Второй метод позволяет оценить выход хемилюминесценции, относя ее интенсивность в начале реакции к ее скорости (поскольку начальные концентрации одинаковы во всех опытах этой серии), пропорциональной константе скорости  $k$ . Так как экстраполяция интенсивности к нулевому моменту сопряжена с ошибками из-за «мертвого» смешивания, мы использовали значения, усредненные по времени за первые 10 минут реакции:

$$I_{cp} = -\eta (d[\text{ДЦГПК}]/dt)_{cp} = \eta k [\text{ДЦГПК}] [\text{Амин}]_{cp}$$

или

$$\eta = I_{cp}/k ([\text{ДЦГПК}] [\text{Амин}]_{cp})$$

Полученные выходы приведены в четвертом столбце таблицы.

Из таблицы видно, что: а) полученные двумя методами выходы неплохо согласуются между собой; б) они в десятки и сотни раз превышают выходы хемилюминесценции в реакции ДЦГПК с ДМА; в) выходы хемилюминесценции не коррелированы с квантовыми выходами флуоресценции соответствующих люминофорных групп.

Спектры хемилюминесценции (рис. 2) показывают, что в результате реакции ДЦГПК с аминами возбуждение сосредоточивается на люминофорном заместителе. В реакции ДЦГПК с ДМА [2,3] образуется более одного сорта эмиттеров, т. е. возбужденные продукты образуются как бы по нескольким каналам. Трудно предположить, что когда в реагенты введена люминофорная группа, различные каналы реакции равноправны по отношению к накачке энергии в люминофорную группу. Положение коротковолновой границы спектров хемилюминесценции (рис. 2) пока-

зывает, что электронно-возбужденный уровень эмиттера лежит на большой высоте—60—75 ккал/моль, согласующейся, однако, с энтальпией реакции—80 ккал/моль [2].

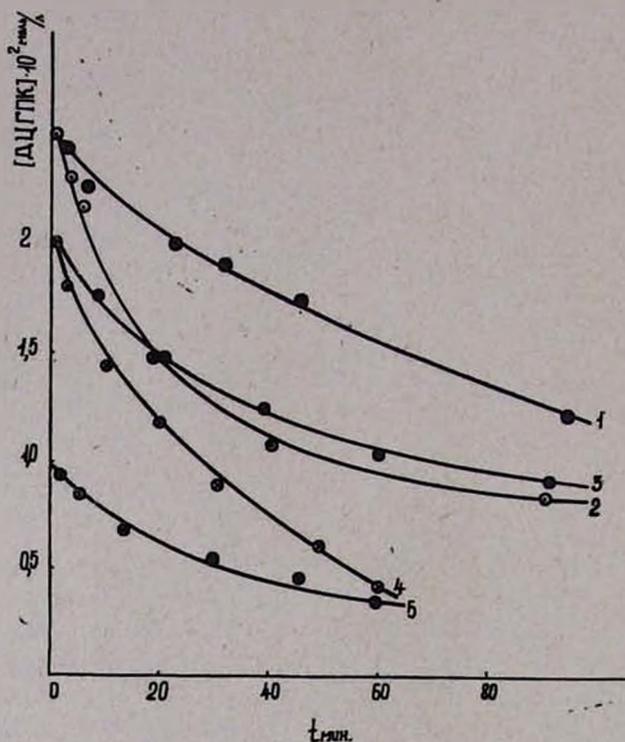


Рис. 3. Кинетика расходования ДЦГПК: 1. [ДЦГПК] =  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М, [I] =  $10^{-2}$  М; 2. [ДЦГПК] = [II] =  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М; 3. [ДЦГПК] = [III] =  $2 \cdot 10^{-2}$  М; 4. [ДЦГПК] = [IV] =  $2 \cdot 10^{-2}$  М; 5. [ДЦГПК] = [V] =  $10^{-2}$  М. Растворитель — бензол, 23°.

В хемилюминесценции системы ДЦГПК—ДМА проявляется испускание эмиттеров с более низко расположенными уровнями. Однако при введении в эту систему 9,10-дибромантрацена возникает его флуоресценция [2], показывающая, что дибромантрацен отбирает энергию от молекулы с достаточно высоким уровнем; испускание этой молекулы в отсутствие дибромантрацена пренебрежимо мало, но, по-видимому, как раз соответствует тому каналу, по которому происходит накачка химической энергии в продукт реакции ДЦГПК с хорошо люминесцирующими аминами. Отсюда следует, что по существу эффект усиления хемилюминесценции люминофорными группами гораздо больше, чем это следует из простого сопоставления выходов хемилюминесценции (табл).

В литературе по хемилюминесценции доказан ряд механизмов возбуждения введенных в химическую систему люминофоров: 1. межмолеку-

кулярный перенос энергии на люминофор, не связанный химически с реагентами [9—11]; 2. внутримолекулярный перенос энергии на люминофорный заместитель [F] от реагирующей части молекулы [12—13] и 3. катализ люминоформ [F] разложения богатого энергией промежуточного продукта с одновременным возбуждением F [14].

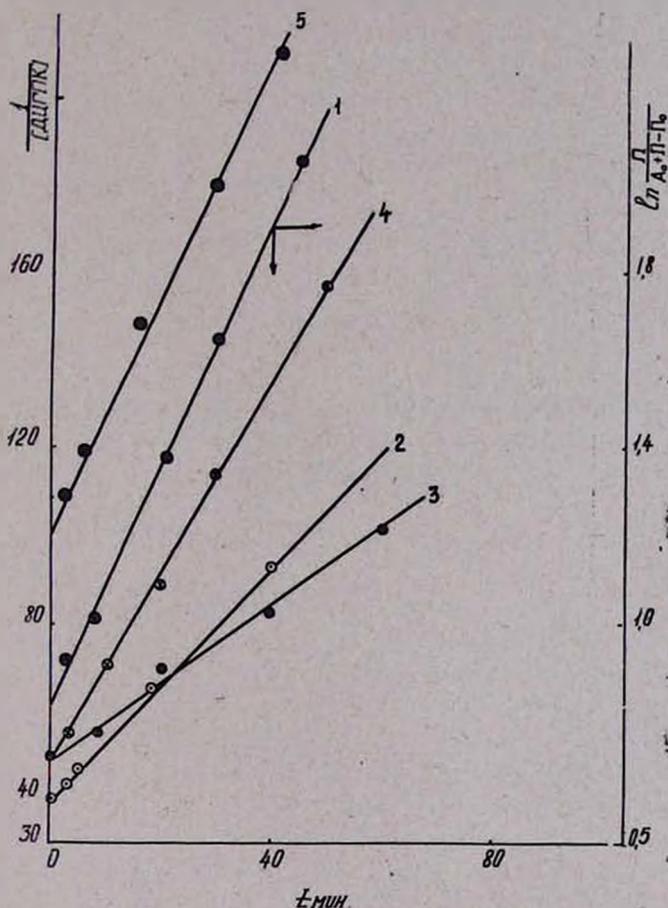


Рис. 4. Анаморфоза кинетических кривых рис. 3 в координатах кинетического уравнения второго порядка.

В исследованных нами реакциях можно представить себе два главных пути образования возбужденных продуктов, а) достаточно экзотермичен акт соединения свободных радикалов типа  $R'-N(CH_3)CH_2$  (из амина;  $R'$ -люминофорная группировка) и  $R''-O\cdot$  (из перекиси;  $R''$ -цикло- $C_6H_{11}$ ). В этом случае, как и в системах Уайта [12 13], донор энергии отделен от акцептора группой  $CH_2$ . б) может происходить нерадикальная синхронная реакция, в результате которой электрон возвращается к атому азота, возможно на возбужденную  $2p_z$ -орбиталь, направленную параллельно  $2p_z$ -орбиталям  $\pi$ -системы ближайшего бензольного кольца,

и, следовательно, включенную в  $n$ -систему молекулы. Поэтому эти изменения непосредственно затрагивают  $\pi$ -систему. Здесь трудно выделить стадию возбуждения и стадию переноса энергии, донор и акцептор. По-видимому, это единый процесс, и химическая энергия сразу переходит в энергию возбуждения. Этот механизм отличается от механизмов 1 и 2, но несколько напоминает механизм 3.

Оценим выход возбуждения хемилюминесценции в исследованных системах. Будем считать, что общий выход хемилюминесценции  $\eta = \eta^* \gamma_{\text{фл}}$  на два порядка выше, чем в реакции ДЦГПК с ДМА, т. е.  $10^{-9} - 10^{-8}$ , квантовый выход люминесценции аминов ( $\gamma_{\text{фл}}$ ) — порядка  $10^{-1}$ . Тогда для  $\eta^*$  получим  $10^{-8} - 10^{-7}$ . Столь низкое значение объясняется, по-видимому, значительной высотой электронно-возбужденного уровня люминофорной группы и связанным с этим неблагоприятным распределением по энергиям скоростей заселения колебательных уровней возбужденного и основного электронных состояний.

**ԳԵՐՕՔՍԻԴԻՆԵՐԻ ԵՎ ԼԱՎ ԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑՎՈՂ ԱՄԻՆՈՎ ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ ՕՔՍԱԶՈՒԻ, ՕՔՍԱԳԻԱԶՈՒԻ ԵՎ ԲԵՆԶՈՒԼԻԹԻՆԵՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ՔԻՄԻԱԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑԻԱՆ**

**Ռ. Ֆ. ՎԱՍԻԼԵՎ և Ջ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ**

*Դիցիկլոհեքսիդեքսիդի կարբոնատի և դիմեթիլանիլինի պարա-տեղում տեղակալված լավ ֆլուորեսցենցող օքսազոլ, օքսադիազոլ և բենզոլիլ-էթիլենային խմբերի ռեակցիաներում դիտված է քիմիալյումինեսցենցիա: Նրա ինտենսիվությունը, ամինների ռեակցիոնունակության, ինչպես նաև քիմիալյումինեսցենցիայի և ֆլուորեսցենցիայի սպեկտրների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ շտեղակալված դիմեթիլանիլինի համեմատությամբ նշված ամինների դեպքում քիմիալյումինեսցենցիայի ելքն ավելի մեծ է: Այդ բացատրվում է նրանով, որ վերջանյութի առաջացման մոմենտում, ռեակցիայի էներգիան օտեղափոխվում է վերջանյութի մոլեկուլի ֆլուորեսցենցող մասը:*

**CHEMILUMINESCENCE IN THE REACTIONS OF PEROXIDES WITH WELL LUMINESCENT AMINO-SUBSTITUTED OXAZOLE, OXADIAZOLE AND BENZOILETHYLENE**

**R. F. VASSILYEV and J. M. NALBANDIAN**

Chemiluminescence in the reactions of dicyclohexylperoxidicarbonate with para substituted dimethylaniline oxazole, oxadiazole and benzolethylene has been observed.

Comparison of intensities of chemiluminescence, peroxide activity, as well as spectra of chemiluminescence and fluorescence of para substi-

tuted dimethylaniline with nonsubstituted oxazole, oxadiazole and benzothiolethylene shows that the yield of chemiluminescence is higher for substituted dimethylanilines.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Ф. Васильев, Д. М. Налбандян, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 733.
2. Р. Ф. Васильев, Д. М. Налбандян, Кин. и кат., 13, 1159 (1972).
3. Р. Ф. Васильев, Д. М. Налбандян, Кин. и кат., 13, 1392 (1971).
4. A. Kallnowska, Roczn. chem., 44, 2431 (1970).
5. L. Matlova, J. Pavlince and M. Lazar, European Polymer J. 6, 785 (1970).
6. С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, Ест. науки, № 3, 39 (1972).
7. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, Естеств. науки, № 2, 40 (1972).
8. Ю. В. Набойкин, Л. А. Огурцова, А. П. Подгорный, Ф. С. Покровская, В. И. Григорьева, Б. М. Разовицкий, Л. М. Куцына, Ж. прикл. спектр., 13, 1065 (1970); С. В. Цукерман, В. П. Масленникова, В. Ф. Лаврушин, Опт. и спектр., 23, 396 (1967).
9. Р. Ф. Васильев, Т. Н. Жучкова, С. М. Петухов, Опт. мех. пром., № 3, 2 (1963).
10. В. А. Беляков, Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1970.
11. В. А. Беляков, Р. Ф. Васильев, Молекулярная фотоника, Изд. «Наука», Л., 1970, стр. 70.
12. E. H. White, D. F. Roswell, J. Am. Chem. Soc., 89, 3944 (1967).
13. E. H. White, D. F. Roswell, Acc. Chem. Res., 3, 54 (1970).
14. M. M. Rauhut, Acc. Chem. Res., 2, 80 (1969).