

ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КИСЛОРОДА ОТ СОЛЬВАТНЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ

На основе обнаруженных первичного кооперативного эффекта и эффекта опосредованного влияния молекул растворителя на величину излучательного момента перехода $M[b(^1S^+_g) - a(^1D_g)]$ в кислороде предложена интерпретация экспериментальных данных зависимости дезактивации синглетного кислорода от свойств растворителя.

Исследованию $a(^1\Delta_g) \rightarrow X^3\Sigma^-_g$ -перехода в кислороде посвящено достаточно большое количество экспериментальных работ [1-35].

Расчеты в би-три- и полимолекулярных кислородных системах [36-51] и выявили зависимость излучательных моментов переходов $M(b-a)$ и $M(a-X)$ от: расстояния между кислородом и молекулой – партнером по столкновению $R(O_2 - M)$ [41], химического состава окружения кислорода, количества атомов в молекуле-партнере и количества молекул первого окружения кислорода [42-45], а также от первичного кооперативного эффекта [46-49] и эффекта опосредованного влияния растворителя на $M(b-a)$, $M(a-X)$ [50, 51]. Эти выводы позволяют естественно и просто объяснить экспериментальные данные и предсказать новые зависимости. Рассмотрим это более подробно.

Неравномерное перераспределение электронной плотности на π_{gx} и π_{gy} МО O_2 наиболее сильно может изменяться при взаимном перекрывании МО только в небольшом контактном пространстве O_2 с окружающими частицами. Соответственно основными факторами, определяющими величину $M(b-a)$ и, как следствие, $M(a-X)$, являются свойства и структура первого и второго окружения кислорода в конденсированной среде. В газовой фазе величину $M(b-a)$ и $M(a-X)$ определяют свойства и структура комплекса столкновений. Излучательные величины $M(b-a)$ и $M(a-X)$ будут возрастать при:

а) уменьшении расстояния $R(O_2 - nM)$ ($n = 1, 2, 6, 12, 20$) между окружающими молекулами и кислородом

б) увеличении молекул в первом окружении кислорода (n) (усредненное координационное число), при фиксированном $R(O_2 - nM)$

в) увеличении в каждой молекуле:

- количества атомов;
- циклов, имеющих разветвленную π -систему;

г) связей $C=C$;

- функциональных групп;

- атомов с большим порядковым номером Z (третьего и четвертого периодов);

- тяжелых атомов F, Cl, Br, I.

Необходимо отметить еще два пункта, вытекающие из первичного кооперативного эффекта и эффекта опосредованного влияния растворителя на $M(b-a)$, $M(a-X)$:

г) Растворители с идентичной структурой первой сольватной оболочки вокруг кислорода (для которых примерно равны размеры молекул, расстояния между молекулой кислорода и ближайшими соседями $R(O_2 - nM)$, порядковые номера в периодической таблице Д.И. Менделеева – Z , полярность и поляризуемость) должны индуцировать одинаковые величины излучательных моментов переходов $M(b-a)_{изл}$, $M(a-X)_{изл}$, иметь примерно равные излучательные времена жизни $\tau_{a-X}^{изл}$, $\tau_{b-a}^{изл}$, константы скорости тушения второго порядка k_{b-a}^c , k_{a-x}^c и отношение k_{b-a}^c / k_{a-x}^c .

д) незначительно отличающиеся по размерам молекулы полярных и неполярных растворителей должны по-разному тушить синглетный кислород. Поскольку сольватная оболочка полярных растворителей более компактна они должны более эффективно тушить синглетный кислород.

Приведем объяснения экспериментальных фактов на основе изложенных пунктов.

1. При повышении давления в газовой смеси контактный радиус $R(O_2 - M)$ в процессе столкновения уменьшается. Исходя из пункта (а) $M(b-a)$ и $M(a-X)$ должны возрастать, что и объясняет эксперименты Бэджера, Лонга и Кернса [1-3], обнаруживших линейную зависимость увеличения молекулярного коэффициента поглощения перехода $a \leftarrow X$ (0-0) в комплексах столкновения чистого газообразного O_2 при увеличении давления только в газовой фазе. В жидких растворителях расстояние $R(O_2 - M)$ изменить очень трудно даже при больших давлениях. Коэффициент поглощения перехода $a \rightarrow X$ (1-0) при

1070 нм линейно возрастает с давлением в чистом газообразном O_2 и в растворителе, что вполне объяснимо, поскольку в жидких растворителях в этом случае при увеличении давления остается возможность влиять на $R(O_2-M)$ за счет изменения амплитуды возбужденного колебательного состояния кислорода.

В пергалогенидных растворителях такая зависимость для $a \leftarrow X$ (0-0) перехода при 1270 нм не была найдена, что свидетельствует о практически подобных сольватных свойствах этих растворителей. При увеличении давления бимолекулярный контактный радиус в силу стерических условий не изменяется.

2. При переходе от газовой фазы к жидкой количество молекул в сфере ближнего порядка вокруг кислорода возрастет. Не подвергая сомнению положение о бимолекулярном процессе дезактивации $a(^1\Delta_g)$ в жидкости, можно заметить, что вклады в $M(b-a)$, согласно первичному кооперативному эффекту, внесут все молекулы ближнего порядка. Поэтому среднее время жизни излучения $\tau_{a-x} = 5$ с, в пергалогенидных растворителях более чем на 3 порядка меньше, чем в очень разряженной газовой фазе. Однако в силу того, что структура сольватной оболочки (ближней координационной сферы) идентична и в жидкой фазе $R(O_2-M)$ практически не зависит от давления, $M(a-X)$ для этих растворителей также не зависит от давления и согласно пункту (г) параметры $M(b-a)_{изл}$, $M(a-X)_{изл}$, $\tau_{a-x}^{изл}$, $\tau_{b-a}^{изл}$, $k_{b-a}^{изл}$, k_{a-x}^c , k_{b-a}^c / $k_{a-x}^{изл}$ для таких растворителей будут мало отличаться. Это обуславливает небольшое изменение τ_{a-x} в серии 9 пергалогенидных растворителей. Более длинное время жизни $a(^1\Delta_g)$ в перфторуксусной кислоте может быть объяснено более диффузной структурой первого окружения кислорода. Данная интерпретация в принципе отличается от интерпретации Шмидта [4], согласно которой огромное расширение 0-0-перехода, вызванное растворителем, скрывает концентрационно-зависимое возбуждение O_2 . Тем не менее, как отмечает автор [5], осталось неясным, почему это объяснение не применимо для перехода $a \rightarrow X$ (1-0).

3. Прибавление посторонних газов к молекулярному кислороду, например CO_2 или N_2 , стимулирует столкновения O_2 с CO_2 и N_2 , что приведет к индуцированию $M(b-a)_{изл}$, $M(a-X)_{изл}$. В результате интенсивности обоих излучательных переходов возрастут, что и наблюдали Бытева, Болотько, Избавителей с сотру-

никами [9-10]. Теоретически это подтверждено и объяснено в работах [36-51].

4. Хурст с коллегами обратили внимание, что константа k_{a-x} увеличивается с увеличением полярности в ароматических растворителях [15]. Шурлок (Scurlock) и Огилби продемонстрировали в исследованиях, включающих 15 различных растворителей, что растворители оказывают удивительно большой эффект на константу k_{a-x} [16]. Величина k_{a-x} увеличивается в 25 раз при трифлорэтаноле в CS_2 . Эффект растворителей был одновременно подтвержден Горманом (Gorman) и др., которые нашли значительное изменение k_{a-x} в 6 растворителях [17]. Шмидт и Афшери, используя технику с лучшей разрешающей способностью, получили данные для 27 растворителей, которые также подтверждали влияние растворителей на k_{a-x} [18, 19].

Были сделаны несколько попыток по определению абсолютных величин k_{a-x} . Красновский измерил $k_{a-x} = 0,25$ с⁻¹ в CCl_4 при использовании флуоресценции тетрафенилпарафина как стандарта люминесценции [20]. Его результаты соответствуют $k_{a-x} = 0,19$ с⁻¹, полученному Лонгом и Кернсом при поглощении в CCl_4 [3]. Однако Лосев и др. получили значение $k_{a-x} = 0,8$ с⁻¹ при люминесценции в CCl_4 для стандартного Li-Ni фосфатного стекла [21]. Они сравнили величины k_{a-x} , определенные в опытах с эмиссией и поглощением [22], и обнаружили соответствие с $k_{a-x} = 0,2$ с⁻¹ только для D_2O .

5. Для всех изученных растворителей, кроме D_2O , эксперименты с поглощением давали значительно меньшие значения, чем при эмиссии; например, для CCl_4 метод поглощения дал CCl_4 $k_{a-x} = 0,5$ с⁻¹. Несоответствие, даже большее, было и для бензола, где было получено $k_{a-x} = 4,5$ с⁻¹ в эмиссии и только 0,9 с⁻¹ в поглощении. Согласно пункту (д) сольватная оболочка полярных растворителей более компактна по сравнению с сольватной оболочкой неполярных растворителей (при равенстве размеров полярных и неполярных молекул), поэтому при повышении полярности растворителя следует ожидать возрастания $M(b-a)_{изл}$, $M(a-X)_{изл}$. Этим объясняются увеличение k_{a-x} с увеличением полярности в ароматических растворителях, наблюдаемое Хурстом.

Необходимо сказать, что положения пункта 5 до сих пор не находят своего объяснения. Были предприняты попытки сгладить результаты для k_{a-x} , полученные в поглощении и излучении, считая это ошибкой измерения [33]. Как

отмечают все авторы, разброс данных большой. Проведенные недавно нами теоретические исследования процесса дезактивации синглетного кислорода в биохимических компонентах показали, что обменно-корреляционные взаимодействия вызывают перестройку окружения кислорода так, чтобы достигнуть максимальной величины обменных взаимодействий при равновесном состоянии суперсистемы [52]. Не исключено, что после процесса поглощения и образования синглетного кислорода вокруг него, в локальной области, происходит структурная перестройка растворителя. Таким образом, в процессах поглощения и в процессах излучения свойства сольватной оболочки растворителя различаются. (Например, поляризуемости триплетного $^3(^3\text{O}_2 - \text{M})$ и синглетного $^1(^1\text{O}_2 - \text{M})$ комплексов могут быть различны.) Это приведет к разным значениям констант тушения k_{a-x} , а также моментов переходов $\text{M}(b - a)$, $\text{M}(a - \text{X})$ в поглощении и излучении.

Напрашивается вывод, что молекулы D_2O и с синглетным, и с триплетным кислородом образуют идентичную гидратную оболочку. Только в этом случае, исходя из предложенной концепции, можно объяснить одинаковые k_{a-x} в излучательных и поглощательных процессах.

6. Результаты расчетов в би-, три-, многомолекулярных кислородных системах доказывают аддитивность величин $\text{M}(b - a)$, $\text{M}(a - \text{X})$ и зависимость их от тех же свойств, что и молярная рефракция (см. пункт В) [36], подтверждая теоретическую концепцию, развитую в работах [37, 38, 53, 54].

Согласно Минаеву [53, 54], возрастание $\text{M}(b - a)$ в кислороде при бимолекулярном контакте вызывает автоматическое возрастание излучательной вероятности $\text{M}(a - \text{X})$. Напомним, что в растворах $\text{M}(b - a)$, $\text{M}(a - \text{X})$ возрастают в $10 - 10^4$ раз. Отношение констант переходов k_{a-x}^c и k_{b-a}^c выражается через электродипольные моменты переходов $\text{M}(b - a)$, $\text{M}(a - \text{X})$ [36].

$$k_{a-x}^c / k_{b-a}^c = (v_{a-x})^3 (\text{M}_{a-x,0})^2 / (v_{b-a})^3 (\text{M}_{b-a})^2 = (v_{a-x})^3 \cdot |C|^2 / (v_{b-a})^3 \quad (3)$$

Используя $C = 0,0134i$, $v_{b-a} = 5239 \text{ см}^{-1}$ в уравнении, получаем $k_{a-x}^c / k_{b-a}^c = 6,1 \cdot 10^{-4}$. Примечательно, что в этом упрощенном варианте величина k_{a-x}^c / k_{b-a}^c должна быть постоянной для диамагнитных соединений [37, 38].

Поскольку переходы $b-a$ и $a-x$ тесно связаны, эта зависимость должна проявляться экспериментально. Действительно, подтверждение этому было вскоре обнаружено. Шмидт и Бо-

дешейм впервые исследовали переход $a-x$ в растворе. Они вычислили константы $k_{a-x} = 1,1 \text{ с}^{-1}$ и $k_{b-a} = 3,4 \cdot 10^3$ в растворе CCl_4 при комнатной температуре [5]. Ранее в различных условиях Беккер и др. измерили величины констант $k_{a-x} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_{b-a} = 41 \text{ с}^{-1}$ при 5 К в Аг [6]. Результаты показали сильное влияние окружающей среды в обоих излучательных процессах.

Шмидт и Бодешейм [5] получили тот же порядок величины k_{a-x} / k_{b-a} , т. е. $3,2 \cdot 10^{-4}$ в растворе CCl_4 и $3,1 \cdot 10^{-4}$ в Аг. Несмотря на небольшие различия констант, в целом это соответствует [36, 37]. Кроме того, абсолютная величина экспериментального коэффициента 3,2 близка к предсказанной 6,1.

Необходимо отметить, что молекулярные свойства растворов, вызывающие переходы $b-a$ и $a-x$ были неизвестны. Согласно Минаеву, антисвязывающие $\text{MO O}_2 \pi_{gx}$ и π_{gy} приобретают различные дипольные моменты в растворах за счет их искажения примесями АО растворителя. Именно исходя из этой концепции Шмидт и Бодешейм решили, что k_{a-x} должна зависеть от молекулярной поляризации $P = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$, то есть рефракции R (для приближенных расчетов можно принять $P_{\text{AT}} + P_{\text{ЭЛ}} \approx P_{\text{ЭЛ}} = R$, где P_{AT} – атомная поляризация, $P_{\text{ЭЛ}}$ – электронная поляризация). Авторы решили, что, если возбуждение в жидкой фазе вызвано бимолекулярным взаимодействием, возникает некоторое различие во второй константе $k_{a-x}^c = k_{a-x}^c / K_m$, где K_m – это некий эмпирический индивидуальный коэффициент растворителя. Действительно, было обнаружено несколько линейных зависимостей $\log(k_{a-x}^c)$ от $\log(R)$, с наклоном прямой линии $K_{m a-x} = 1.71 \pm 0.08$ и -3.37 ± 0.12 [29].

Отношение k_{a-x} / k_{b-a} , позволяющее подтвердить связь $b-a$ и $a-x$, исследовалось для индивидуальных комплексов несколькими группами. Тичковски (Tyczkowski) и др. исследовали излучательное время жизни синглетного кислорода τ_{a-x} и τ_{b-a} в широком интервале низких температур в матрицах Ne, Ar, Kr, Xe. Контролируя распад $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ и $b^1\Sigma_g^+$, они получили величину отношения k_{a-x} / k_{b-a} , равную $3.2 \cdot 10^{-4}$, $3.7 \cdot 10^{-4}$, $4.2 \cdot 10^{-4}$ и $8.3 \cdot 10^{-4}$ соответственно [56]. Андерсен и Огилби определили соответствующие коэффициенты $9.0 \cdot 10^{-4}$, $4.7 \cdot 10^{-4}$, $6.5 \cdot 10^{-4}$ и $10.5 \cdot 10^{-4}$ для D_2O в n – гексане, толуоле, бензоле и CS_2 для $b-a$ поглощения и $a-x$ эмиссии [25]. Шмидт и коллеги – $4.4 \cdot 10^{-4}$, $6.0 \cdot 10^{-4}$, $7.8 \cdot 10^{-4}$ для $b-a$ и $a-x$ эмиссии в растворах CCl_4 , C_2Cl_4 , C_4Cl_6 соответственно.

Как отмечалось, k_{a-X}/k_{b-a} не остается постоянной величиной, а увеличивается в каждом ряде растворителей с уменьшением потенциала ионизации (кроме D_2O). Это находится в соответствии с вычислениями [36, 37], где указывалось, что межмолекулярный перенос заряда между сталкивающимся партнером и O_2 должен приводить к дополнительному, но незначительному возрастанию $a-X$ излучательного перехода. Однако коэффициент D_2O отношения k_{a-X}/k_{b-a} противоречит этой интерпретации.

Минаев считает, что перенос заряда между M и O_2 в комплексе столкновения происходит незначительно, но в некоторых соединениях переход $a-X$ должен увеличивать значение k_{a-X}^c/k_{b-a}^c (например, за счет потенциала ионизации серы, что оставалось совершенно непонятным).

Неопределенность этих экспериментальных данных является значительной. Из-за различия используемых методов систематические ошибки могли достигать значительной величины, тем не менее в среднем значения k_{a-X}/k_{b-a} в каждой группе расчетных данных, сообщенных Тичковски, Андерсеном и Огилби, Шмидтом с коллегами, показывают удивительное совпадение с теоретически рассчитанным значением $k_{a-X}/k_{b-a} = 6.1 \cdot 10^{-4}$ [36-38]. Как отмечает Шмидт [4], превосходная линейная корреляция исключает сильные дополнительные источники заимствования интенсивности для вынужденного индуцированного столкновениями излучательного перехода $a-X$ в бимолекулярных кислородных комплексах даже в областях большой поляризации.

Небольшие отклонения $\approx 30\%$ вычисленных и экспериментальных значений $S = M(a-X)/M(b-a)$ для некоторых соединений были объяснены в работе [36] как появление дополнительных слагаемых в интегральной величине $M(b-a)$. В частности, $M(b-a)$ зависит и от переноса заряда между M и O_2 . Однако полного понимания в этом вопросе до сих пор не достигнуто.

Поскольку для M_{a-X} была найдена корреляция с поляризацией P и рефракцией R , а в первом приближении $M(b-a) \sim M(a-X)$, то должна выполняться зависимость не только для $k_{a-X} \sim R$, но и для $k_{b-a} \sim R$. Соответствующая проверка линейной зависимости $\log(f_{b-a}(R))$ от $\log(R)$, где $f_{b-a}(R) = k_{b-a}^c (Zn^2V_{B-деп-B}^{2/3})$ была осуществлена Финком с коллегами [56], которые исходя из полученных ими экспериментальных данных для k_{b-a}^c при регистрации излучения $b-a$ в газо-

вой фазе построили график линейной зависимости $\log f_{b-a}(R) = n \cdot \log(R)$ и получили $n = 1$, что практически подтверждает теоретическую концепцию заимствования интенсивности $a-X$ из $b-a$ за счет СОВ и совпадает с выкладками [36-38]. Андерсен (Andersen) и Огилби (Ogilby) определили значения k_{b-a}^c из спектров поглощения $b-a$ в растворах D_2O в n -гексане, толуоле, бензоле и CS_2 [25]. Для жидкой фазы они в расчетах использовали $f_{b-a}(R) = k_{b-a}^c (Zn^2V_{B-деп-B}^{2/3})$ и получили линейную зависимость $\log(f_{b-a}(R))$ от $\log(R)$ с наклоном $K_{m-b-a} = 2.3 \pm 0.3$, подтверждая теорию Минаева.

Экспериментальные результаты зависимости $M(a-X) \sim R$, $M(b-a) \sim R$ демонстрируют, по мнению многих авторов, что индуцированное различие постоянных дипольных моментов $\mu(\pi_{g,x}) - \mu(\pi_{g,y})$, однократно заполненных $\pi_{g,x}$ и $\pi_{g,y}$ МО, в бимолекулярных кислородных комплексах линейно зависит от молекулярной поляризации и рефракции [29, 32], но это не всегда верно, поскольку согласно предложенной концепции структура первой кислородной оболочки может приводить к нелинейным зависимостям $M(a-X)$ и $M(b-a)$ от рефракции.

Действительно, зависимость $M(b-a)$ и $M(a-X)$ от молярной рефракции наблюдалась экспериментально Шмидтом, Финком, Огилби, Андерсеном, Шурлоком и др. В большинстве случаев $M(b-a)$, $M(a-X)$ действительно пропорциональны рефракции R . Небольшие отклонения могут наблюдаться в полярных растворителях, где величину $M(b-a)$ наряду с перечисленными факторами $(a) - (д)$ определяет дополнительный фактор. Это вклад от состояний переноса заряда (СПЗ), что равносильно зависимости $M(b-a)$, $M(a-X)$ от поляризуемости.

Однако Бильски и другие [28] обнаружили, что никакой общей формы корреляции k_{a-X} с R' не существует, т.к. для смесей H_2O /ацетон и $CH_3OH/CHCl_3$ [30] наблюдаются две сильно искривленные аномальные кривые, а изменение k_{a-X} для ацетона/ C_6H_6 линейно.

Эффекты аддитивности растворителя и опосредованного влияния растворителя на $M(b-a)$, $M(a-X)$ позволяют предсказать возможные отклонения в линейной зависимости $\log(f_{b-a}(R))$ от $\log(R)$ для многокомпонентных смесей и объяснить полученные закономерности.

Согласно изложенной концепции в пунктах $(a) - (д)$ должен наблюдаться аддитивный эффект растворителя (первичный кооперативный эффект) Например, при добавлении в раствор

нового растворителя величина $M(b-a)$ может измениться. Она либо возрастет, либо уменьшится, в зависимости от свойств новой сольватной оболочки, характерной для смеси компонентов растворителя. Эти же рассуждения справедливы и при увеличении концентрации сенсибилизатора. Экспериментально эффект изменения $M(b-a)$ в смеси растворителей наблюдал Шурат [6] и описал Шмидт [5, 12].

Им правильно отмечено, что только те МО, входящие в состав молекулы, которые перекрываются с π_{gx} и π_{gy} МО молекулы O_2 , при столкновении могут значительно расширить а-Х излучательный переход за счет перераспределения электронной плотности, но Шмидт не учитывает возможного влияния всех молекул ближнего окружения кислорода, а также малого влияния молекул «второй координационной сферы». Функция корреляции была рассчитана авторами [5, 29] в бимолекулярном процессе для частиц, форма которых принималась в виде простых однородно-поляризованных сфер. Общая поверхность частиц согласно [29] пропорциональна $V_{В-дер-В}^{2/3}$, где $V_{В-дер-В}$ – Ван-дер-Ваальсовый объем частиц. В общем случае величина является относительной и изменяется в зависимости от размера частиц, пропорционально $V_{В-дер-В}^{2/3}$. Теоретически $V_{В-дер-В}^{2/3}$ должен быть пропорционален той части поляризованной частицы, отмечает Шмидт [4], которая становится эффективной для индуцированного в процессе столкновения излучательного перехода а-Х. Таким образом, функция $f_{a-X}(R) = k_{a-X}^c / (2n^2 V_{В-дер-В}^{2/3})$, предложенная Шмидтом, представляет относительную константу, приводящую к тому же преломляющему индексу n , частоте столкновения Z и размеру, и должна показывать вероятность излучающей способности порожденного столкновениями а-Х от R [29]. На основании этих заключений Шмидт и другие действительно получили линейную зависимость $\log(f_{a-X}(R))$ от $\log(R)$ с коэффициентом наклона $K_{ма-Х} = 2.06 \pm 0.08$, вычисленную из теоретических данных, сообщенных в этой статье [29]. Хилд и Шмидт, используя расширенные данные для 63 чистых растворителей, протестировали функцию $f_{a-X}(R) = k_{a-X} / (Zn^2 V_{vdw}^{-2/3})$ и убедились в достоверности вышеуказанных констант [32].

Нелинейную зависимость, проявляющуюся в экспериментах, Шмидт описал количественно на основе процессов бимолекулярных столкновений, если столкновения $O_2(^1\Delta_g)$ с мо-

лекулами А и В существуют независимо от общей вероятности k_{a-X} излучающего перехода в смеси растворителей А и В [29], т. е. на основе аддитивности свойств молярной рефракции, которая естественным образом вытекает из аддитивности свойств $M(b-a)$. Однако недопонимание сути явления аддитивности растворителя (от каких микроскопических свойств растворителя зависит k_{a-X} и почему) поставило авторов в тупик при обнаружении аномальных нелинейных зависимостей $\log(f_{a-X}(R))$ от $\log(R)$ и привело к неверному объяснению.

В смеси растворителей, согласно Шмидту, должно выполняться соотношение [29]:

$$k_{a-X}(AB) = k_{a-X,A}^c [A] + k_{a-X,B}^c [B], \quad (4)$$

где $k_{a-X,A}^c$ и $k_{a-X,B}^c$ – константы второго порядка для а-Х излучательного перехода в двойных бинарных столкновениях кислорода с молекулой А и кислорода с молекулой В соответственно. Поляризация P' для смесей была вычислена по формуле

$$P'_{AB, \text{расчетн}} = R_A [A] + R_B [B], \quad (5)$$

где R_A и R_B – молярные рефракции молекул А и В, а $[A]$ и $[B]$ – молярные концентрации обоих комплексов, как показано, например, для смеси H_2O /ацетон [29].

Шмидт указывает [29], что аномальное, а также почти идеальное поведение кривых зависимости (k_{a-X}/K_M) от $P' = (n^2-1)/(n^2+2)$ могло бы быть воспроизведено, если бы не специфическое взаимодействие $O_2(^1\Delta_g)$ с некоторыми компонентами систем, но не поясняет, что это за взаимодействия. Между тем реорганизация первого окружения кислорода при добавлении нового компонента в смеси, согласно аддитивным свойствам $M(b-a)$, приводит к дополнительным вкладам в $M(b-a)$, и величина этого вклада не всегда идентична изменению поляризации или рефракции.

Для чистых компонентов смеси результаты удовлетворительно сопоставимы с показателями констант $k_{a-X}(AB)$ и могут быть просто вычислены по вышеприведенным формулам Шмидта. Количественная обработка данных гомогенных растворимых систем, по мнению Шмидта и других [29], определенно доказывает бимолекулярность процесса эмиссии также и в жидкой фазе, однако это не всегда так. В настоящее время накопилось достаточно данных, подтверждающих, что даже в газовой фазе константы скорости второго порядка не могут правильно описать процессы генерации и дезактивации

синглетного кислорода и для полного понимания необходимо участие третьего тела [57].

7. Процессы тушения в мицеллах можно объяснить исходя из эффекта опосредованного влияния растворителя на $M(b - a)$. Объемные фракции и мицелл f_m и водной фазы $1 - f_m$, в которой происходит дезактивация [30, 31], можно интерпретировать как первое и второе окружение кислорода. В этом случае k_{a-x} будет пропорциональна k_{b-a} , $M(b - a)$ и зависеть от вкладов, связанных с молекулами второго окружения, что и продемонстрировано Мартинцем и др. [30] в псевдофазной модели, где константа тушения синглетного кислорода в гетерофазной системе k_d вычисляется по формуле (2) [31], включающей в себя константы тушения $k_{d,внутр}$ и $k_{d,внеш}$.

Очевидно, что можно предположить несколько похожих или иных зависимостей, важно только связать внешние и внутренние вклады, исходя из пунктов (а) – (д). Неслучайно Мартинец [30] обращает внимание на то, что в этой формуле K_d подтверждала экспериментально полученные $k_{a-x,m}$ только в том случае, если величины k_d соотносились с данными k_{a-x} (АВ).

8. Совершенно ясно, что молекулы, примерно равные по размерам и имеющие одинаковые сольватные свойства, будут идентично тушить $O_2(^1\Delta_g)$. В соответствии с пунктом (г) это объясняет экспериментальные данные, описанные в пункте 8.

9. Известно, что в комплексах столкновения присутствие парамагнитной молекулы приводит к снятию спинового запрета для перехода $a-X$ в кислороде. Например, переход в комплексе столкновения $^2[{}^1O_2(^1\Delta_g) \cdot {}^2M_0] \rightarrow ^2[X^3\Sigma_g^- \cdot {}^2M_0]$ есть разрешенный по спине переход, но он же соответствует запрещенному синглет-триплетному переходу $a(^1\Delta_g) \rightarrow X(^3\Sigma_g^-)$ в кислороде. Поэтому в работе Бэлфорда (Belford) и др. [35] наблюдалось повышение $a - X$ в парамагнитных растворах. Начальная интенсивность люминесценции определяла время излучательной дезактивации $a - X$ в отсутствие L^0 и в присутствии $L(N)$ устойчивого нитроксил-радикала – (N). Линейное увеличение $L(N)/L^0$ наблюдалось с увеличением N, качественно указывая на значимое усиление эмиссии. Авторами было предложено уравнение, позволяющее оценить возрастание величины $L(N)/L^0$, тем самым проанализировать порождение излучательного перехода $a - X$ при добавлении растворителя $k_{a-x,m}^c[M]$ и (или) нитроксила $k_{a-x,n}^c[N]$. Уравнение имеет вид:

$$L(N)/L^0 = 1 + (k_{a-x,n}^c[N]) / (k_{a-x,m}^c[M]) \quad (6)$$

Для используемого растворителя CCl_4 было определено $k_{a-x,m}^c[M] = 1,17 \text{ с}^{-1}$. Из данного уравнения Белфордом определено для ТЕМПО $k_{a-x,n}^c[N] = 13 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ с наклоном прямой линии $k_{a-x,n}^c[N] / k_{a-x,m}^c[M] = 11 \text{ М}^{-1}$. Аналогично обнаруживается для двух производных ТЕМПО.

Как видно из уравнения (6), аддитивность $M(b - a)$ оценивалась по простой формуле, которая связывает относительную интенсивность излучения $a-X$ с константами тушения двух компонентов раствора. Почему же присутствие диамагнитного ТЕМП не приводило к возрастанию $a-X$? Согласно предложенной концепции этот факт можно объяснить тем, что молекулы диамагнитного ТЕМП, в отличие от парамагнитных производных ТЕМПО, экранировались от кислорода малыми диамагнитными молекулами CCl_4 . Авторы [34] не смогли объяснить, почему парамагнитный NO более эффективен, чем парамагнитный O_2 . Ответ простой. Сольватная оболочка NO вокруг кислорода более компактна, чем O_2 .

Предложенная концепция позволяет объяснить отсутствие концентрационной зависимости $M(b - a)$ от молекул определенного класса сенсibilизаторов или нового растворителя. Если молекулы сенсibilизатора не образуют между собой в данном растворителе комплексов или ассоциатов, то кислород, получая энергию в процессе переноса от молекулы сенсibilизатора, отделен от других молекул доноров слоев молекул растворителя. В этом случае после установления определенной координации молекул в первой координационной сфере относительно кислорода искажение одной из π_g МО O_2 будет обусловлено только ближайшими молекулами растворителя и одной молекулой сенсibilизатора. Вклад в $M(b - a)$ от других молекул сенсibilизатора, распределенных вне области первой координационной сферы, будет практически нулевым. Таким образом, зависимость люминесценции кислорода от концентрации молекул сенсibilизатора должна наблюдаться не для всех типов сенсibilизаторов и растворителей. Этот эффект зависит от способности сенсibilизаторов и растворителей к образованию бимолекулярных комплексов или ассоциатов в ближайшем окружении кислорода в растворе.

Знание механизмов первичного кооперативного эффекта, зависимости $M(b - a)$ от наличия тяжелых атомов в составе молекул окру-

жения и эффекта опосредованного влияния молекул растворителя на формирование величины $M(b-a)$ позволяет также объяснить значительную интенсивность и малое радиационное время жизни синглетного кислорода в биологических системах по сравнению с другими кислородосодержащими комплексами и предсказать возможность облегченной генерации $O_2(^1\Delta_g)$ в биохимических компонентах, обладающих избыточной внутренней энергией.

На основе рассмотренных механизмов можно предложить возможность усиления сигнала люминесценции кислорода в биологических системах после привнесения в первое окружение кислорода дополнительных парамагнитных биологических субстратов (первичный кооперативный эффект). При этом необходимо учитывать безызлучательный обмен энергии синглетного кислорода.

Заключение

На основе предварительных квантово-химических расчетов выдвинуты несколько положений, которые совместно с первичным кооперативным эффектом и эффектом опосредованного влияния молекул растворителя на $M(b-a)$ позволяют объяснить множество ранее непонятных экспериментальных фактов по тушению синглетного кислорода в разных средах.

Например, объяснить возрастание или понижение $M(b-a)$ при добавлении в раствор

нового растворителя. Зависимость $M(b-a)$ от рефракции и поляризации среды, структуры сольватной оболочки растворителя вокруг кислорода. Возрастание или понижение $M(b-a)$ от концентрации сенсibilизатора и растворителя. Объяснить возрастание $M(a-X)$ при повышении давления и температуры среды или кислорода в газовой фазе. Объяснить значительную люминесценцию кислорода в биологических субстратах.

Выявленные эффекты позволяют предсказать, что снятие спинового запрета для перехода $(a-X)$ в кислороде под влиянием окружения будет приводить не только к увеличению вероятности излучательной дезактивации синглетного кислорода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma^-$, возникшего в процессе сенсibilизированного переноса энергии, но и к увеличению вероятности генерации синглетного кислорода $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, без облучения, в кислородосодержащих биохимических субстратах, если система способна к межмолекулярному перераспределению избытка различных видов внутренних энергий.

Достигнут довольно высокий уровень в понимании сложных механизмов дезактивации запрещенного по спине излучательного перехода $a-X$ в кислороде под влиянием межмолекулярных взаимодействий в кислородных диамагнитных и парамагнитных комплексах столкновений.

Список использованной литературы:

1. Badger R.M., Wright A.C., Whitlock R.F. // J. Chem. Phys. **1965**, 43, 4345.
2. Kearns D.R. Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen. // J. Chem. Rev., 1971, V. 71. P. 395.
3. Long G., Kearns D.R. Selection rules for the intermolecular enhancement of spin forbidden transitions in molecular oxygen. // J. Chem. Phys., 1973, V. 59, №. 10, P. 5729-5736.
4. Schweitzer C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. // J. Chem. Rev., 2003, V. 103. P. 1685-1757.
5. Schmidt R., Bodesheim M. // J. Phys. Chem. **1995**, 99, 15919.
6. Becker A.C., Schurath U., Dubost H., Galaup J. P. // Chem. Phys. **1988**, 125, 321.
7. Красновский А.А. (мл.) // Биофизика. 1976. Т. 21. Я 4. С 748-749.
8. Khan A. U., Kasha M. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **1979**, 76, 6047.
9. Бытева И.М., Гуринович Г.П., Избавителей С.П. Люминесценция кислорода и сенсibilизация реакций фотоокисления в растворах. // ЖПС. 1978. Т. 29. В. 1. С. 156-158.
10. Райченко Г.Ф., Бытева И.М., Салохиддинов К.И., Болотко Л.М. Возрастание интенсивности люминесценции кислорода под воздействием посторонних газов. // Опт. и спектр. 1980. Т. 19. В. С. 1208-1211.
11. Салохиддинов К.И., Бытева И.М., Гуринович Г.П. Время жизни синглетного кислорода в разных растворителях. // ЖПС. 1981. Т. 34. В. 5. С. 892-897.
12. Schmidt R., Afshari E., Ber. Bunsen-Ges. // Phys. Chem. **1992**, 96, 788.
13. Macpherson A.N., Truscott T.G., Turner P.H. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1994**, 90, 1065.
14. Chou P.T., Chen Y.C., Wei C.Y., Chen S.J., Lu H.L., Lee M.Z. // Chem. Phys. Lett. **1997**, 280, 134.
15. Hurst J.R., McDonald J.D., Schuster G.B. // J. Am. Chem. Soc. **1982**, 104, 2065.
16. Scurlock R. D., Ogilby P.R. // J. Phys. Chem. **1987**, 91, 4599.
17. Gorman A.A., Hamblett I., Lambert C., Prescott A.L., Rodgers M. A. J., Spence H.M. // J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 3091.
18. Schmidt R., Seikel K., Brauer H.-D. // J. Phys. Chem. **1989**, 93, 4507.
19. Schmidt R., Afshari E. // J. Phys. Chem. **1990**, 94, 4377.
20. Krasnovsky A. A. // Jr. Chem. Phys. Lett. **1981**, 81, 443.
21. Losev A.P., Byteva I.M., Gurinovich G.P. // Chem. Phys. Lett. **1988**, 143, 127.
22. Losev A.P., Nichiporovich I.N., Byteva I.M., Drozdov N.N., Al Jghgami I.F. // Chem. Phys. Lett. **1991**, 181, 45; Chem. Phys. Lett. **1991**, 186, 586.

23. Shimizu O., Watanabe J., Imakubo K., Naito S. // J. Phys. Soc. Jpn. **1998**, 67, 3664.
24. Weldon D., Ogilby P.R. // J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 12978.
25. Andersen L.K., Ogilby P.R. // J. Phys. Chem. A **2002**, 106, 11064.
26. Schmidt R. // Chem. Phys. Lett. **1988**, 151, 369.
27. Scurlock R.D., Nonell S., Braslavsky S.E., Ogilby P.R. // J. Phys. Chem. **1995**, 99, 3521.
28. Bilski P., Holt R. N., Chignell C.F. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **1997**, 109, 243.
29. Schmidt R., Shafiq F., Hild M. // J. Phys. Chem. A **1999**, 103, 2599.
30. Martinez L.A., Martinez C.G., Klopotek B.B., Lang J., Neuner A., Braun A. M., Oliveros E. // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. **2000**, 58, 94.
31. Lee P.C., Rodgers M. A.J. // J. Phys. Chem. **1983**, 87, 4894.
32. Hild M., Schmidt R. // J. Phys. Chem. A **1999**, 103, 6091.
33. Losev A.P., Bachilo S.M., Nichiporovich I.N. // J. Appl. Spectrosc. **1998**, 65, 1.
34. Wildt J., Fink E.H., Biggs P., Wayne R.P. // Chem. Phys. **1992**, 159, 127.
35. Belford R.E., Seely G., Gust D., Moore T.A., Moore A., Cherepy N.J., Ekbandit S., Lewis J.E., Lin S.H. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **1993**, 70, 125.
36. Кобзев Г.И. Теоретическое исследование основного и первых возбужденных электронных состояний кислородных комплексов столкновений. Дис. ... канд. хим. н. – Караганда, 1996. – 188 с.
37. Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.I. The influence of intermolecular interaction the forbidden nier-IR // J. Mol. Struct. (Theochem), V.284. 1993. P.1-9.
38. Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.I. Collision-induced intensity of the $b(^1S_g^+) @ a(^1D_g)$ transition in molecular oxygen: Model calculations for the collision complex $O_2 + H_2$ // Int. J. Quant. Chem. V.50, 1994 с. 279-292.
39. Кобзев Г.И., Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М., Мартынов С.И., Безносюк С.А., Мозговая Т.А. Механизм возрастания интенсивности $a(^1D_g) - b(^1S_g^+)$ перехода в молекуле кислорода под влиянием межмолекулярного взаимодействия. // Журн. «Оптика и спектроскопия.» 1997. – т.83, №1, с. 64-68.
40. Кобзев Г.И., Мулдахметов З.М., Байшагиров Х.Ж. Зависимость индуцированного электродипольного момента перехода $b(^1S_g^+) @ a(^1D_g)$ в кислороде от межмолекулярного расстояния (R) // Журн. «Вестник КарГУ». – Караганда, 1997. – №1, с.65-72.
41. Кобзев Г.И., Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М., Федулова И.В. Влияние растворителя на люминесценцию синглетного кислорода // Журн. «Вестник КарГУ». – Караганда, 1997. – №3, с. 99-105.
42. Кобзев Г.И., Мулдахметов З.М., Федулова И.В. Теоретическое исследование возбужденных состояний воды и комплексов столкновений $O_2 \dots H_2O$ // Материалы Республиканской научно-практической конф. «Состояние перспективы производства органических материалов на базе сырьевых ресурсов Центр. Казахстана», посвященной 25-летию КарГУ им. Е.А.Букетова. -Караганда, 1997. – с. 144-146.
43. Кобзев Г.И., Мулдахметов З.М., Федулова И.В. Дезактивация синглетного кислорода в тройных комплексах $O_2 \dots CH_3OH \dots C_2H_4$ // Материалы Республиканской научно-практической конф. «Состояние перспективы производства органических материалов на базе сырьевых ресурсов Центр. Казахстана», посвященной 25-летию КарГУ им. Е.А.Букетова. -Караганда, 1997. – с. 146-147.
44. Кобзев Г.И., Мулдахметов З.М., Федулова И.В., Богомоллова Е.Ф. Исследование причин индуцирования и изменения величины электродипольного момента $b(^1S_g^+) - a(^1D_g)$ в кислородных комплексах столкновений // Труды международной научной и научно-методической конференции «Наука и образование 1997». – Шымкент, 1997. – с.337-338.
45. Кобзев Г.И., Нуртаканова Ж.У. Расчет электронных и спектральных характеристик в столкновительном бимолекулярном кислородном комплексе $O_2 + CO_2$ // Сб. научных трудов «Проблемы комплексной переработки мин.сырья». – Караганда, 2000. – с.105-126.
46. Минаев Б.В., Мулдахметов З.М., Федулова Е.И., Иванова Н.М. Кобзев Г.И. Кооперативное влияние молекул C_2H_4 и N_2 на переходы b-a и a-X в молекуле O_2 в тройном комплексе // Журн. «прикладной спектроскопии.» (ЖПС). 2000. – №4, т.67, с.453-456.
47. Кобзев Г.И., Минаев Б.В., Нуртаканова Ж.У. Исследование $a(^1D_g) @ X(^4e^-)$ и $b(^1S_g^+) @ (^1D_g)$ излучательных переходов в тройном комплексе столкновений $O_2 \dots C_2H_4 \dots N_2$ // Материалы республиканской научно-практической конференции 75-летию академика Е.А.Букетова. – Караганда, 2000. – с.133-136.
48. Кобзев Г.И., Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М., Нуртаканова Ж.У. Исследование $a(^1D_g) @ X(^4e^-)$ и $b(^1S_g^+) @ (^1D_g)$ излучательных переходов в тройном комплексе столкновений $O_2 \dots C_2H_4 \dots H_2O$ // Труды международной научной конференции «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан – 2030». – Караганда, 2000. –
49. Кобзев Г.И. Зависимость моментов переходов (a-X) и (b-a) в кислороде от структуры и числа молекул в среде и их взаимной ориентации. // труды VII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии Казань 19-24 сентября 2003 г т.1. с. 140.
50. Кобзев Г.И.. Зависимость электродипольных моментов переходов M(a-X) И M(b-a) в O_2 от взаимного расположения молекул C_2H_4 и N_2 в тройном комплексе столкновений $C_2H_4 - O_2 - N_2$. // Труды региональной школы –семинара квантово – химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул. Иваново 12-15 апреля 2003г.с.8-12.
51. Minaev B.F., Kobzev G.I. Response calculations of electronic and vibrational transitions in molecular oxygen induced by interaction with noble gases // J. Spectrochimica Acta Part A 00 (2003) p.1-24.
52. Куговая О.В., Кобзев Г.И.. Поляризация спиновой плотности на FAD и His⁵¹⁶⁺ при активации кислорода в каталитическом цикле. // Матер. Междун. конф. студ. и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004». Секция «Химия», т.2. М.,2004. с.128Т.
53. Minaev B.F. Intensities of Spin-Forbidden Transitions in Molecular Oxygen and Selective Heavy Atom Effects. // Int. J. Quant. Chem., 17:367, 1980.
54. Минаев Б.Ф. Теория влияния растворителя на радиационную вероятность перехода a-X в молекуле кислорода. // Опт. и спектр. 1985. Т.58. № 6. С. 1238 – 1241.
55. Tyczkowski G., Schurath U., Bodenbinde M., Willner H. // Chem. Phys. **1997**, 215, 379.
56. Fink E.H., Setzer K.D., Wildt J., Ramsay D. A., Vervloet M. // Int. J. Quantum Chem. **1991**, 39, 287.
57. Ogryzlo E.A., Tang C.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V.92. I7. p.5034.