

раздел ПЕРСОНАЛИИ

К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ЧЛ.-КОРР. РАН В. П. КАЗАКОВА

УДК 54(092) + 54.001.89

**СТАНОВЛЕНИЕ НАУЧНОЙ ТЕМАТИКИ ЛАБОРАТОРИИ
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ УФИМСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН**

© С. Л. Хурсан*, В. А. Антипин

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.*

Тел./факс: +7 (347) 235 60 66.

*Email: khursansl@anrb.ru

В этом году выдающемуся отечественному физхимику, специалисту с мировым именем в области хемилюминесценции, химии возбужденных состояний, члену-корреспонденту РАН Валерию Петровичу Казакову исполнилось бы 80 лет. Валерий Петрович принадлежит к тем ученым, которые в течение десятилетий создавали славу уфимской научной школы. В настоящей работе описывается становление научной тематики лаборатории химической физики, в течение 40 лет возглавляемой В. П. Казаковым. Исследования в лаборатории проводятся в одном из новейших и быстро развивающихся направлений – химии возбужденных состояний. Исследуются процессы образования возбужденных молекул и комплексных ионов d- и f-элементов в химических, фотохимических и радиационно-химических реакциях. Проводятся приоритетные исследования нового класса хемилюминесцентных реакций урана и ксенона, автоколебательной хемилюминесценции, цепных реакций с энергетическим разветвлением в растворах. Обнаружена и исследована низкотемпературная хемилюминесценция и аномальные изотопные эффекты в замороженных кислых и щелочных растворах. При изучении хемилюминесценции урана были обнаружены автоколебательный и хаотический режимы. Открыт новый тип активирования, названный «регенеративной хемилюминесценцией», проведены численные расчеты всех возможных видов «хаоса» в реакции Белоусова–Жаботинского. Раскрыта природа кристаллолюминесценции. Обнаружена и исследована хемилюминесценция трехчленных пероксидов – диоксиранов. Лицо уфимской научной школы определяют исследования хемилюминесценции соединений урана, ксенона, лантаноидов, активирующих свечение при распаде трех- и четырехчленных перекисных циклов – диоксиранов и диоксетанов, в том числе в цепных реакциях с энергетическим разветвлением. На примере окисления диоксираном третичных углерод-водородных связей доказан новый механизм хемилюминесценции в жидкофазных реакциях. Разработан принципиально новый метод определения урана, являющийся рекордным в мире по чувствительности. Предложены методы определения пикограммовых количеств серы и рутения. Проведены исследования каталитических центров – комплексов лантаноидов при полимеризации олефинов.

Ключевые слова: хемилюминесценция, химия электронно-возбужденных состояний, комплексы d- и f-элементов, диоксетаны, диоксираны, радиотермолюминесценция, автоколебательные реакции.

Необходимое предисловие

В этом году научное сообщество отмечает знаковую дату в истории башкирской и российской науки: 11 июля 2014 г. выдающемуся отечественному физхимику, специалисту с мировым именем в области хемилюминесценции и химии возбужденных состояний, члену-корреспонденту РАН Валерию Петровичу Казакову исполнилось бы 80 лет. Валерий Петрович принадлежит к тем ученым, которые в течение десятилетий создавали славу уфимской научной школы. Долгое время он работал заместителем председателя Президиума Уфимского научного центра, занимал активную жизненную и научную позицию в вопросах развития физической химии в нашем регионе.

Для достойной встречи 80-летия В. П. Казакова, увы, не дожившего до этих дней, многочисленные ученики Валерия Петровича подготовили труд, в котором отразили развитие научных направлений лаборатории химической физики Института органической химии Уфимского научного центра РАН. Создание этой лаборатории и выбор вектора его развития – заслуга, целиком принадлежащая

В. П. Казакову. В этом коллективном труде отражены только основные вехи многолетней жизни лаборатории химической физики. Авторы настоящей публикации лишь взяли на себя смелость обобщить воспоминания учеников В. П. Казакова в единый связный текст.

В процессе работы над рукописью мы обнаружили в архивах Валерия Петровича документ десятилетней давности, написанный лично В. П. Казаковым и точно соответствующий нашей цели – описать становление научной тематики лаборатории химической физики и роль В. П. Казакова в этом деле. Мы не могли пройти мимо этого документа, в результате у нас родилась идея раскрыть тему глазами как самого основателя лаборатории, так и его благодарных учеников. Нам представляется, что сравнение мнений учителя и учеников может оказаться интересным для читателя и, безусловно, поможет более полно раскрыть главную тему нашего небольшого исследования.

Взгляд основателя

Зарождение уфимской школы исследований в области образования возбужденных состояний мо-

лекул и ионов d - и f -элементов в химических, фотохимических и радиационно-химических процессах (в основном ионов d - и f -переходных металлов) можно отнести к 1968 г., когда была создана лаборатория химической физики в Институте химии, вновь возрожденного после очередной реорганизации Башкирского филиала АН СССР.

Именно тогда в лаборатории начались исследования первой хемилюминесцентной реакции соединений урана, открытой несколькими годами ранее (В. П. Казаковым – *прим. авт.*) в Институте неорганической химии Сибирского отделения АН СССР в Академгородке г. Новосибирска, где в то время я работал. Видимое невооруженным глазом свечение наблюдалось при электролизе растворов ионов уранила в концентрированной серной кислоте. Далее в течение более чем тридцати лет работа по исследованию этого явления подчинялась внутренней логике, которая характерна для любого исследования. Например, предполагалось в начале, что источником возбуждения ионов уранила являются ион-радикалы серной кислоты, несомненно образующиеся при электролизе. Поэтому впоследствии были проведены исследования этих ион-радикалов, образующихся также и при радиоллизе. В этих изысканиях было обнаружено очень интересное явление, которое выходит далеко за рамки поставленной в начале задачи, – оказалось, что эти ион-радикалы, образующиеся в результате облучения γ -излучением при температуре жидкого азота (77 К), полностью гибнут в результате нагревания замороженного раствора уже до 180 К. Поэтому неожиданным для нас оказалось то обстоятельство, что они, тем не менее, могут быть стабильными и в области температур значительно более высоких, если облучение проводить, например, при температуре твердой углекислоты (~200 К). Эта работа коренным образом меняет представления о причинах нестабильности продуктов радиоллиза, несмотря на то, что остается до сих пор неустраивающей коллегам, которые занимаются низкотемпературным радиоллизом.

Таким образом, работа по образованию возбужденных частиц при радиоллизе явилась как прямая необходимость изучения моделирования электрохимических процессов. Вскоре обнаружилось, что на кинетических кривых хемилюминесценция не спадает до уровня шумов. Было показано, что это остаточное свечение обусловлено авторадиолюминесценцией уранила под действием собственного α -излучения как радиоактивного элемента. В результате ее исследования был создан впервые в мире водный сцинтиллятор для регистрации α -излучения трансураниевых элементов непосредственно в водных кислых растворах, который основывается не на передаче энергии, как во всех классических сцинтилляторах, а на прямом возбуждении ионов f -элементов непосредственно в треке частиц высоких энергий. Эти два примера показывают, как именно возникли из хемилюминесценции урана проводимые в лаборатории исследования по радиационной химии вообще и радиотермолюминесценции в частности. Это направление вылилось в цикл работ, результатом которых была не только защита докторской и кандидатских диссертаций, но

и создание сцинтиллятора для детектора нейтронов и нейтрино, которые совместно с лабораторией нейтринной физики Института атомной энергии им. И. В. Курчатова были использованы на Ровенской АЭС для дистанционного контроля мощности и степени выработки ядерного топлива реактора.

Реакции электронно-возбужденного иона уранила с олефинами дали новый метод синтеза диоксетанов – соединений, содержащих четырехчленный перекисный цикл, которые при распаде образуют возбужденный кетон. Таким образом, исследование диоксетанов, их хемилюминесценции и ее активирования комплексами лантаноидов началось с изучения фотохимии уранила. Как наиболее интересный результат цикла многолетних исследований хемилюминесценции $4f$ -элементов при активировании ими распада диоксетанов явилось доказательство протекания в растворах цепных реакций с энергетическим разветвлением, предсказанных еще Н. Н. Семеновым. Был доказан и новый тип реакций на примере распада молекул, содержащих два диоксетановых цикла, которые получили название энергетически сопряженных.

Поиск элементарных стадий возбуждения ионов уранила при электролизе привел к идентификации при взаимодействии анодных и катодных продуктов яркой хемилюминесцентной реакции взаимодействия серы и озона, которая приводит к возбужденной неустойчивой частицы – монооксида серы, которая входит с диффузионной константой скорости в координационную сферу иона уранила и переводит его в возбужденное состояние. Излучение света происходит из неравновесной короткоживущей координационной сферы. Подобное явление было впоследствии обнаружено и в других реакциях, сопровождающихся излучением света.

При изучении хемилюминесценции урана был обнаружен очень интересный режим свечения, – в присутствии ионов бихромата возникают хорошо видимые невооруженным глазом в слабо затемненной комнате синусоидальные колебания интенсивности. Мы назвали эту реакцию мерцающей хемилюминесценцией. Оказалось, на границах области существования колебаний возникают резко выраженные хаотические изменения интенсивности – «фотонный хаос».

Мы были первыми, кто обнаружил излучение света в широко известной и интенсивно изучаемой мировым сообществом автоколебательной реакции Белоусова. При изучении хемилюминесценции в этой реакции был открыт новый тип активирования (на примере активирования комплексами рутения), названный нами «регенеративной хемилюминесценцией». Она характеризуется аномально низкими концентрациями комплексов рутения, с которых начинается усиление свечения (от пикоколичеств $\sim 10^{-10}$ М) и линейной зависимостью от концентрации в пределах 6–7 порядков. Механизм этого явления аналогичен механизму работы счетчика велосипедного колеса. За один оборот колеса счетчик прокручивается множество раз. Таким же образом за время одного колебательного цикла реакции Белоусова–Жаботинского рутений множество раз меняет свое валентное состояние и всякий раз, когда он переходит из трехвалентного состояния в двух-

валентное, происходит излучение фотона. Таким образом, один и тот же ион возбуждается и испускает фотоны многократно, чем и объясняется усиление интенсивности свечения уже при пикограммовых количествах рутения в растворах. Другая аналогия этого явления – многократное лазерное возбуждение одной и той же флуоресцирующей молекулы. Аналогичный механизм активирования имеет место в реакциях окисления металлоорганических соединений. Были обнаружен класс довольно ярких хемиллюминесцентных реакций окисления металлоорганических соединений кислородом, дифторидом ксенона, пероксидами. Некоторые из них, такие, например, как окисление дифторидом ксенона комплексов алюминийорганических соединений с бипиридилем рутения, можно без затруднений наблюдать невооруженным глазом даже в слабо затемненной комнате.

Работы последнего десятилетия были сосредоточены, во-первых, в исследовании хемиллюминесценции обнаруженных в лаборатории новых ярких хемиллюминесцентных реакций окисления четырехвалентного урана соединениями ксенона, во-вторых, в изучении хемиллюминесценции реакции нового класса трехчленных пероксидов – диоксиранов, также обнаруженной в лаборатории, и, в третьих, в исследовании равновесий комплексообразования с применением хемиллюминесцентных методов. В результате исследования диоксиранов был установлен новый тип реакций образования возбужденных состояний путем передачи кислорода при окислении C–H-связей, получивший название «тип бабочек». Изучение хемиллюминесцентным методом равновесий комплексообразования лантаноидов в основном электронном состоянии и методом кинетической люминесцентной спектроскопии – в электронно-возбужденном показало, что константы равновесия отличаются в этих двух состояниях более чем на порядок. При этом возбуждение *f*-оболочки имеет следствием увеличение прочности комплексов. Сделан вывод об участии *f*-оболочки лантаноидов в координационных связях.

Из статей, которые нашли наибольший отклик в цитировании, можно, насколько нам известно, отметить работы по фотопереносу электрона с иона двухвалентного европия (статьи инициировали аналогичное исследование как у нас в стране – в Новосибирске, так и за рубежом – в Израиле); статьи по хемиллюминесценции реакции Белоусова–Жаботинского (Италия, Германия); и статьи по активированию комплексами лантаноидов хемиллюминесценции распада диоксетанов (Польша). Интерес вызвали также монографии по хемиллюминесценции диоксиранов, диоксетанов и радиоллюминесценции растворов. Последнее обязано попыткам использования радиоллюминесценции урана и лантаноидов для лазерной генерации в растворах при возбуждении осколками деления урана, инициированного мощными импульсами нейтронов от ядерного реактора (Снежинск, Обнинск). Работы по хемиллюминесценции урана вызвали аналогичные исследования (которые начинались как совместные работы) в ИФХ РАН под руководством одного из крупных радиохимиков нашей страны – проф.

Н. Н. Крота – по хемиллюминесценции трансураниевых элементов, которые увенчались открытием хемиллюминесценции при восстановлении четырехвалентного кюрия (видимой невооруженным глазом), америция и нептуния. Эти исследования являются пионерскими, они далеко опередили мировой уровень и до сих пор даже не начались ни в одном из крупных мировых радиохимических центров. Проводились совместные исследования с одним из сильнейших центров, известным своими работами в области хемиллюминесценции, фотохимии, химии пероксидов, руководимым проф. В. Адамом (г. Вюрцбург, Германия), где были выполнены работы по генерации синглетного кислорода при распаде диоксиранов.

Лицо уфимской научной школы определяют исследования хемиллюминесценции соединений урана, ксенона, лантаноидов, активирующих свечения при распаде трех- и четырехчленных перекисных циклов – диоксиранов и диоксетанов, в том числе и в цепных реакциях с энергетическим разветвлением.

Сохранить коллектив в неизменном виде в течение более чем 30-ти лет невозможно как из-за периодически проводимого в РАН сокращения штатов, так и из-за естественного роста уровня притязаний сотрудников по мере их развития и по другим весьма объективным причинам (например, выход на пенсию). Через лабораторию прошли десятки сотрудников (подготовлены 5 докторов и 25 кандидатов наук, на момент написания статьи – 2004 год, *прим. авт.*), которые в настоящее время занимают должности заведующих лабораториями, доцентов, профессоров вузов, администраторов и на др. в разных учреждениях как в Уфе, так и за ее пределами. Однако основной костяк лаборатории остается постоянным. Так, 5 сотрудников работают более 20 лет (при среднем возрасте лаборатории 40 лет) и являются носителями традиций и экспериментального мастерства. Остальные распределены равномерно по возрасту вплоть до аспирантов последних лет. Таким образом, здоровый консерватизм и преемственность сочетаются с динамичностью.

Доказательствами признания лидера школы мировым сообществом могут быть, прежде всего, публичные высказывания специалистов с мировой известностью, которые были хорошо знакомы с работами лаборатории, а некоторые побывали в ней, и не раз. Среди них нельзя не отметить с благодарностью лауреата Нобелевской премии Н. Н. Семенова, академиков Н. М. Эмануэля и В. И. Гольданского, чл.-корр. РАН А. К. Пикаева, ушедших из жизни, и ныне здравствующих академиков Ю. Н. Бубнова и А. Л. Бучаченко, проф. А. М. Жаботинского (именем которого названа наиболее популярная колебательная реакция), Р. Ф. Васильева (ИБХФ РАН) – одного из признанных мировых лидеров в хемиллюминесценции, и многих других, кто находился и находится на переднем фронте науки. Ведущий фотохимик мира Н. Турро (США) в одном из писем после ознакомления со статьями лаборатории, назвал их «блестящими работами». Высокую оценку работ давал и один из лидеров в области хемиллюминесценции, фотохи-

мии и химии пероксидов – проф. Вальдемар Адам (Германия), проф. Р. Мюррей (США) и другие специалисты высшей пробы.

Что касается системы воспитания и роста численности, то, как широко известно, в настоящее время институтам РАН, а следовательно и лабораториям, определена жесткая цифра численности. Мы пытаемся привлечь молодые кадры, прежде всего, интересной тематикой, которую молодой сотрудник вряд ли сможет найти в лабораториях за рубежом, возможностями интенсивного, и, что особенно важно, самостоятельного развития, и, как следствие, – перспективой созревания в сильную личность, обладающую, помимо соответствующей ученой степени, высоким потолком мечты и самостоятельностью в принятии любых решений.

В. П. Казаков, 2004 г.

Взгляд учеников и сотрудников

В 1967 г. председателем Президиума Башкирского филиала АН СССР (БФАН СССР) и директором Института химии был назначен академик АН Казахской ССР С. Р. Рафиков, который инициировал воссоздание Института химии (ныне Институт органической химии Уфимского научного центра РАН). В связи с этим возник вопрос о кадрах и идеологии развития института. По договоренности с руководством республики С. Р. Рафиков пригласил молодых талантливых ученых. В этот момент важную роль в формировании идеологии успеха развития Института химии сыграли идеи д.х.н. Г. П. Гладышева, к.х.н. Г. А. Толстикова, к.х.н. Х. В. Протопопова, которых можно считать еще и инициаторами создания лаборатории химической физики (ХФ). С самого начала возникновения лаборатории в 1968 г. В. П. Казаков, тогда еще кандидат химических наук, принимал активное участие в ее создании и становлении. Первым заведующим лабораторией стал Х. В. Протопопов, высококвалифицированный специалист в области радиолюминесценции, сцинтилляторов, приглашенный из Ленинграда. Затем после отъезда Протопопова лабораторию в 1971 г. возглавил его ученик В. П. Казаков.



Аспирант-физик Ф. В. Протопопов (внизу) и студент химического факультета ЛГУ В. П. Казаков.

Многообразие тематики лаборатории ХФ во многом связана с незаурядными личными качествами и эрудицией ее руководителя В. П. Казакова, прежде всего, с его жадной познания законов природы и богатым опытом экспериментатора, приобретенным в лучших научных центрах страны – Ленинграде и Новосибирске.

Под руководством В. П. Казакова проводились исследования в одной из самых современных областей химической физики: хемиллюминесценции (ХЛ), фотохимии реакций олефинов, радиационной химии, катализа и автоколебательных химических процессов. Большая часть работ В. П. Казакова представляет собой оригинальные исследования, не имеющие аналогов в мировой науке и практике. Он автор и соавтор около 500 научных статей, опубликованных в центральных научных изданиях, и 6 монографий. Под руководством Валерия Петровича защищено 30 кандидатских и 6 докторских диссертаций.

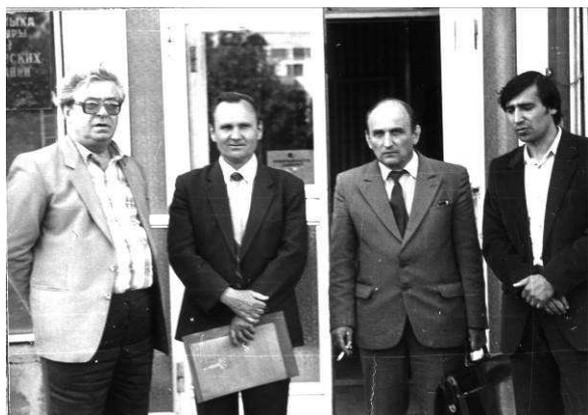
Важен был и стиль руководства В. П. Казакова работами сотрудников лаборатории, который позволял максимально проявлять инициативу сотруднику, при постоянном его интересе к ходу работы. Валерий Петрович, будучи сам человеком активным и коммуникабельным, старался развить это качество в сотрудниках лаборатории и всячески стимулировал многосторонние контакты как внутри лаборатории, так и вне ее, поскольку считал, что это положительно скажется на качестве выполняемых работ. Это касалось кроме активного участия на научных конференциях и выполнения заданий производственных командировок, и выбора мест защит диссертаций, и стремления приглашать в качестве оппонентов авторитетных ведущих специалистов по темам защищаемых работ. В качестве оппонентов, как правило, приглашались ведущие специалисты страны: чл.-корр. РАН А. К. Пикаев, проф. Н. Н. Крот, проф. В. Л. Ермолаев, проф. А. М. Жаботинский, проф. А. А. Красновский, д.х.н. Б. Г. Ершов, проф. Ю. Н. Бубнов (позже избранный академиком РАН), проф. Л. П. Тихонова.

Валерий Петрович всегда приветствовал взаимодействие как с другими лабораториями института, так и с другими организациями для решения крупных задач – это обеспечивало взаимообогащение участников проектов. Ниже можно привести ряд примеров таких совместных работ. Совместная работа с отделом полимеров (академик Ю. Б. Монаков) позволила изучить скорости лигандного замещения в каталитических центрах полимеризации олефинов и прояснить гипотезу об образовании парных центров. Применение метода кинетической флюориметрии при дезактивации возбужденных состояний ионов урана и лантаноидов позволило измерить скорости лигандного замещения быстрых процессов, происходящих в координационной сфере соединений урана.

В содружестве ряда лабораторий ИОХ лаборатория ХФ участвовала в создании детектора антинейтрино по программе Института атомной энергии им. И. В. Курчатова. Целью разработки подобного детектора являлась возможность дистанционного контроля работы ядерного реактора и степени «выгорания горючего». В результате общей работы был создан сцинтиллятор, который успешно ис-

пользован в детекторе антинейтрино для контроля мощности атомного реактора на Ровенской АЭС.

Исследование ХЛ реакций ионов f -элементов как результат образования интермедиатов в электронно-возбужденном состоянии в процессе окислительно-восстановительных реакций, в том числе с соединениями XeF_2 и XeO_3 , могут быть использованы в качестве чувствительной системы контроля герметичности теплового контура одноконтурных АЭС на ранних стадиях разгерметизации и для определения урана в окружающей среде до концентраций $\sim 10^{-10} - 10^{-15}$ моль/л. Казаков инициировал работы, приведшие к обнаружению хемилюминесценции нептуния и кюрия (Институт физической химии и электрохимии РАН).



Чл.-корр. РАН А. К. Пикаев (официальный оппонент), чл.-корр. РАН В. П. Казаков (научный руководитель), к.ф.-м.н В. А. Беляков (официальный оппонент) Г. Л. Шарипов (научный руководитель) после защиты кандидатской диссертации С. С. Остахова.

До появления Совета по защита диссертаций в Уфимском научном центре РАН сотрудники лаборатории защищали свои работы в других научных центрах: Г. С. Паршин, 1973, Уфа, БГУ; Р. Г. Булгаков, 1975, Новосибирск, Институт неорганической химии СО АН СССР; С. Н. Загидуллин, 1980, Ленинград, ЛТИ; Г. Л. Шарипов, 1980, Москва, ИФХ АН СССР; Д. Д. Афоничев, 1984, Минск, Белорусский ГУ; С. В. Лотник, 1984, Москва, МГУ, физический факультет. С 1984 г. у сотрудников лаборатории ХФ появилась возможность защищаться в ИХ БФАН СССР на открытом диссертационном совете по специальности «физическая химия».

Обнаруженное В. П. Казаковым в 1965 г. в новосибирском Академгородке свечение ионов уранила при электролизе серноокислых растворов долгие годы являлось важной составной частью научной тематики лаборатории ХФ наряду с возбужденными состояниями, образующимися при различных физических и химических воздействиях на растворы уранила и лантаноидов.

Кроме научных статей (полный список научных публикаций В. П. Казакова – см. [1]) этот этап научной деятельности ЛХФ достаточно полно отражен в первой монографии [2] и докторской диссертации Валерия Петровича [3]. Под руководством В. П. Казакова по этой же тематике выполнен ряд работ, завершившихся защитами диссертаций.

В работе Г. С. Паршина показано, что свечение кислых растворов уранила связано с одной стороны с самосвечением уранила, поскольку он является α -излучателем, с другой – ион уранила выступает в роли акцептора энергии реакций ион-радикалов, радикалов и других продуктов радиолиза и электрохимических реакций. Обнаружена яркая ХЛ реакция окисления серы озоном в присутствии ионов уранила. Показано, что наблюдаемая электрохемилюминесценция связана с появлением продуктов электролиза – озона, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и серы. Результаты работы обобщены в кандидатской диссертации [4]. Исследование этой тематики продолжено в работе Р. Г. Булгакова, в которой изучалась переменноточковая электрохемилюминесценция растворов лантаноидов Tb^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} и UO_2^{2+} в концентрированной H_2SO_4 и водных растворах $\text{Eu}(\text{II})$. Определено, что возбуждение лантаноидов происходит за счет энергии окислительно-восстановительной реакции между серой и озоном, генерируемых соответственно в катодном и анодном цикле электролиза. Эта работа вылилась в кандидатскую диссертацию [5].



Проф. А. М. Жаботинский (официальный оппонент), чл.-корр. РАН В. П. Казаков (научный руководитель) после защиты кандидатской диссертации А. Д. Караваева.

В дальнейшем, эта тематика была продолжена в исследовании Г. Л. Шариповым радиолуминесценции ионов уранила и лантаноидов в водных растворах. Результатом этой работы явились кандидатская диссертация [6], монография [7], а также авторское свидетельство на первый водный сцинтиллятор для регистрации радиоактивных элементов [8].

При исследовании возбужденных состояний соединений уранила и f -элементов важное значение приобретает изучение механизмов тушения люминесценции. На начальном этапе В. П. Казаков поручил решение проблемы развития спектрально-люминесцентного направления в лаборатории молодому выпускнику Уральского политехнического института Д. Д. Афоничеву. За короткое время были созданы оригинальные установки – спектрофлуориметр со спектральным разрешением 1 нм в диапазоне 200 – 800 нм и тауметр, позволяющий производить измерения времен жизни в электронно-возбужденном состоянии уранил-иона и лантаноидов в микросекундном диапазоне. Если в начале работ спектрально-люминесцентные исследования и тауметрия планировались как вспомогательные к хими- и радиотермолуминесценции, то вскоре

они составили самостоятельное и самодостаточное направление в тематике лаборатории. Итогом интенсивных исследований Д. Д. Афоничева явилась кандидатская диссертация [9]. Несомненною новизну работы представляло экспериментально и теоретически обоснованное объяснение тушения флуоресценции уранила сульфоксидами и трехатомными молекулами SO_2 , ClO_2^- и O_3 за счет быстрого кислородного обмена между возбужденными ионами уранила и молекулами тушителя, что эквивалентно преобразованию энергии электронного возбуждения в колебательную энергию уранилиона.

В 1977 г. фотофизическое направление лаборатории получило подкрепление в виде студента-физика С. С. Остахова, в работах которого со временем были получены убедительные экспериментальные доказательства участия f -электронов ионов Eu(III) в образовании координационной связи с органическими лигандами и значительного увеличения устойчивости его комплексов при фотовозбуждении f -оболочки. В начале 2000-х гг. наметилась очевидная тенденция в спектрально-люминесцентных исследованиях в сторону изучения фотофизических свойств таких биологически значимых флуорофоров, как незаменимая аминокислота триптофан и аналоги структурных элементов ДНК и РНК – урацилы. В рамках этой тематики к числу наиболее значимых результатов может быть отнесено обнаружение «аномальной» флуоресценции урацилов при переходе со второго синглетно-возбужденного уровня на основной (нарушение закона Вавилова). По результатам проведенных исследований С. С. Остахов защитил в 1986 г. кандидатскую диссертацию [10] и принял участие в руководстве 4 кандидатских диссертаций.

Под руководством В. П. Казакова были разработаны эффективные хемилюминесцентные методы определения урана в ультрамалых концентрациях, впервые исследовано твердофазное взаимодействие соединений урана и солей благородных газов, обнаружены новые типы квантово-цепных разветвленных и неразветвленных реакций, новые механизмы хемилюминесценции жидкофазных органических реакций.

Так, молодой стажер-исследователь Л. А. Хамидуллина, работавшая вначале под руководством к.х.н. Г. С. Паршина, изучала обнаруженную ХЛ реакцию окисления четырехвалентного урана озоном в сернокислых растворах. В 1977 г. совместно с к.х.н. Ю. К. Гусевым Хамидуллина обнаружила яркую ХЛ реакцию окисления U(IV) дифторидом и триоксидом ксенона. Выполненные систематические исследования новых ХЛ реакций окисления урана(IV) кислородом, озоном, монопероксисульфатом калия, XeO_3 и XeF_2 , а также сопровождающиеся хемилюминесценцией редокс-процессы с участием ионов Tb(III) и Eu(III) привели к лучшему пониманию механизма реакций с участием низковалентных форм урана и лантаноидов. В результате в 1985 г. Л. А. Хамидуллина защитила кандидатскую работу [11], а в 2001 г. – докторскую [12].

Широкомасштабные исследования ХЛ реакций в лаборатории ХФ с применением соединений ксенона были бы существенно затруднены без по-

становки синтеза этих соединений А. В. Мамыкиным. Для этого была создана установка по синтезу соединений ксенона и отработаны методики безопасной работы с ними. Детальные исследования механизма окисления U(IV) дифторидом ксенона показали, что в хлорно- и сернокислых растворах XeF_2 и U(IV) наблюдается ХЛ, вызванная окислением U(IV) продуктами гидролиза XeF_2 , в то время как U(IV) окисляется XeF_2 безызлучательно. Показана стадийность перехода U(IV) в UO_2^{2+} через стадию образования U(V) . Результаты работы представлены в кандидатской диссертации А. В. Мамыкина [13].

Продолжением работ В. П. Казакова, начатых еще в новосибирском Академгородке, стали исследования ряда твердофазных реакций. В тематике исследования электронно-возбужденных состояний в реакциях сильных окислителей: фторидов, окислов Хе, диоксетанов, диоксиранов изучались твердофазные реакции с участием соединений урана(IV) и Tb(III) . В частности, в работе, проведенной совместно с ИФХ РАН, обнаружены яркие ХЛ реакции: взаимодействия порошков сульфата урана(IV) и перксената Na. Реакции аномально быстро протекают для твердофазных процессов. По спектру ХЛ идентифицирован эмиттер свечения – ион UO_2^{2+} . Выявлено образование интермедиата – перксенатного комплекса U(IV) . Установлено, что взаимодействие сульфата U(IV) с перксенатом Na сопровождается вспышкой света и скачкообразным выделением газов (Хе, O_2 , паров H_2O). Исследовалась тонкая структура кинетических зависимостей твердофазных реакций уранила и лантаноидов на наличие групповых вспышечных явлений с помощью регистрации временных спектров ХЛ этих реакций импульсным методом.

На начальном этапе функционирования лаборатории ХФ ее деятельность была связана со стержневым направлением института – исследованием полимеров, а именно с изучением радиационно-химических процессов в полимерах, которые развивались в двух направлениях: первое – связанное с полимерами, а именно с их радиотермолюминесценцией (РТЛ), второе – с изучением радиолуминесценции (РЛ) как таковой.

Метод РТЛ родился и активно использовался в недрах Института химической физики АН СССР в Москве, где была показана высокая эффективность метода при регистрации низкотемпературных фазовых и релаксационных переходов. По инициативе В. П. Казакова использование этого метода в Институте химии позволило исследовать стойкость материалов, в том числе сульфоксидов, поскольку они оказались эффективными экстрагентами радиоактивных трансурановых элементов. Изучение с помощью РТЛ полимеров-иономеров, позволило установить кластерную структуру солевых фрагментов, а также ступенчатую температурную дезактивацию люминесценции ионов UO_2^{2+} , входящих в состав иономера, связанную с последовательным включением в дезактивацию по мере нагревания растормаживания подвижности разных групп иономера. Это направление активно применялось в работах сотрудников лаборатории: В. Н. Коробейниковой при исследовании полимеров, некоторых

органических жидкостей, водных растворов сильных неорганических кислот и С. В. Лотником при изучении фотохимических и фотофизических процессов в полимерах, содержащих люминесцентные зонды.

Дальнейшим развитием электрохемилюминесцентных исследований в лаборатории стали работы С. В. Лотника по импульсной электрохемилюминесценции при высоких потенциалах на платиновых электродах, а также разработка, новой области химии возбужденных состояний – низкотемпературных хемилюминесцентных реакций в многокомпонентных замороженных системах. Обнаружено и исследовано низкотемпературное протекание реакций восстановления озона, дифторида, окиси ксенона комплексными ионами урана и роль фазовых переходов в замороженных растворах серной кислоты. Результаты его работы отражены в кандидатской диссертации [14], докторской – [15] и в монографии [16].

При изучении процессов тушения бихроматом в яркой ХЛ реакции окисления серы озоном в присутствии уранила в крепких растворах серной кислоты к.х.н. Г. С. Паршин и его аспирант С. Н. Загидуллин обнаружили, что интенсивность свечения имеет колебательный характер. Это явление стало поводом выделить особый класс автоколебательных хемилюминесцентных реакций. Вследствие высокой чувствительности ХЛ метода и отсутствия дополнительных возмущений в исследуемых системах возможно следить за очень малыми концентрациями основных участников автоколебаний, что для традиционных методов часто является недоступным. Далее эту сложную гетерогенную систему детально исследовал В. А. Антипин, в работе которого была определена концентрационная область существования периодических и хаотических автоколебаний ХЛ основных участников реакций, выделены ХЛ и темновые стадии в системе, определена роль интермедиатов в реакциях, предложены схемы процессов, объясняющих механизм колебаний интенсивности ХЛ в изучаемых реакциях. Результаты отражены в кандидатской диссертации [17].

Продолжением этого направления явилась работа А. Д. Караваева, в которой объектом экспериментального исследования послужила автоколебательная реакция Белоусова–Жаботинского (Б–Ж). Обнаружено, что эта реакция помимо того, что она автоколебательная, она еще и хемилюминесцентная. Были идентифицированы световые стадии процесса в системах с Mg (II, III) и Ru (II, III), предложена реакционная схема механизма возникновения колебаний интенсивности ХЛ и объяснены зависимости ХЛ от концентрации реагентов. Введение с состав реагентов реакции Б–Ж комплексов Ru позволило обнаружить новое явление – регенеративную ХЛ, заключающуюся в многократном химическом возбуждении в окислительно-восстановительных реакциях одного и того же комплексного иона рутения за время одного периода колебаний в системах с ионами церия и марганца, ведущих основные окислительно-восстановительные процессы в системе. Выявлено влияние на автоколебательные режимы реакции Б–Ж тяжелой воды,

кислорода, концентраций малоновой кислоты, а также комплексов рутения. На основании регенеративной ХЛ разработан новый высокочувствительный метод анализа рутения, с пределом обнаружения до 10^{-10} моль/л. Результаты этой работы изложены в кандидатской диссертации: А. Д. Караваев [18].

Эта тема получила продолжение в работах учеников Караваева – О. В. Носкова и А. Б. Рыжкова. Обе работы посвящены математическому моделированию сложных динамических режимов в колебательной реакции Б–Ж и изложены в кандидатских диссертациях [19, 20].

Одним из важных направлений исследований в ИОХ УНЦ РАН является металлоорганический синтез. Данное направление получило мощное развитие в 80–90-е гг XX столетия, когда в институте была развернута первая в нашей стране программа исследований по применению металлоорганических реагентов в тонком органическом синтезе, позволившая открыть новые реакции и предложить перспективные методы синтеза органических соединений различных классов. Высокая скорость реакций окисления этих соединений, а также высокая экзотермичность этих процессов (особенно в реакциях с участием алюминиорганических соединений) делала их весьма перспективными на предмет обнаружения хемилюминесценции.

Важную роль в развитии данной тематики сыграли проведенные в лаборатории ХФ исследования хемилюминесценции в редокс-процессах металлоорганических соединений (МОС). Хемилюминесценция была обнаружена в процессах окисления органических соединений металлов всех 8 групп периодической таблицы Д. И. Менделеева. Был обнаружен новый класс ХЛ реакций органических соединений металлов и выявлено новое характерное свойство МОС – способность генерировать в редокс-реакциях возбужденные состояния, излучающие от УФ до ИК диапазона. Установлен ряд закономерностей генерации возбужденных состояний и предложена классификация ХЛ реакций МОС по природе эмиттеров свечения, в качестве которых идентифицированы органические фрагменты МОС в виде свободного радикала (Ph_3C^*), молекулы (кетоны, альдегиды, ароматические углеводороды – R^*) и их эксимеры (R-R^*), анионы (RO^-)*, ионы металлов и их комплексы. В качестве световых стадий идентифицированы молекулярные и свободно-радикальные реакции.

Одной из важных реакций триалкилаланов является реакция окисления кислородом, которая, как известно, является одной из начальных стадий получения высших жирных спиртов. Было обнаружено, что данный процесс сопровождается хемилюминесценцией. Изучение кинетики и природы хемилюминесценции этой реакции позволило предложить чувствительный хемилюминесцентный метод контроля процесса автоокисления триалкилаланов.

По результатам этих исследований защищена докторская диссертация Р. Г. Булгакова [21] и кандидатские диссертации Г. Я. Майстренко, С. К. Минскера, В. Н. Яковлева, Б. А. Тишина [22–25], а также написана книга [26].

Проблема участия возбужденных состояний в каталитических реакциях важна как для теории, так



Лаборатория химической физики, 1979 г. Сверху, слева направо: Р. Г. Булгаков, Г. С. Паршин, С. Н. Загидуллин, Д. Д. Афоничев, А. Бычкова, Г. Л. Шарипов, В. Н. Коробейникова, Г. Я. Майстренко, В. В. Рыкова, В. В. Сидорова, В. П. Казаков, С. К. Минскер, В. В. Янковенко, А. В. Мамыкин, Н. П. Солдаева, В. А. Антипин, А. Д. Караваев, С. В. Лотник.

и для практики катализа. Успехи химии синглетного кислорода и прогресс в исследовании ХЛ привели к выяснению особой роли четырехчленных циклических пероксидов – 1,2-диоксетанов и α -пероксилактонов в процессах фотоокисления и окислительной деструкции олефиновых соединений, в биохимических реакциях, обуславливающих излучение света живыми организмами. Если каталитическая активность переходных металлов в реакции разложения диоксетанов была известна и ограничивалась изучением «темновых» процессов, то процессы с излучением света в этих реакциях требовали тщательных исследований. Наиболее перспективным представлялось изучение радиационных и фотохимических реакций синтеза и хемилюминесценции особо стабильных диоксетанов, протекающих с участием комплексов металлов.

В ходе работы установлены механизмы каталитического и фотокаталитического разложения 1,2-диоксетанов в реакциях с участием комплексов металлов – лантаноидов, уранила, рутения, дана их классификация, развиты представления о механизмах хемивозбуждения и активации хемилюминесценции в реакциях разложения пероксидов. Обнаружены новые примеры генерации возбуждения и квантово-цепного процесса в реакциях тушения возбужденных состояний металлов диоксетанами, выявлены механизмы этого явления. Установлены закономерности ХЛ распада серии особо стабильных 1,2-диоксетанов. Предложены и обоснованы новые методы синтеза 1,2-диоксетанов – ион-радикальный фотохимический с участием ионов

уранила и радиационно-химический с помощью синглетного кислорода. Полученные результаты развивают новое направление в области физической химии и хемилюминесценции: химию возбужденных состояний в реакциях циклических пероксидов с металлами. В этой работе в разное время были задействован ряд сотрудников лаборатории. Результаты исследований по этой тематике представлены в диссертациях и опубликованы в статьях и книгах С. С. Остахова [10] А. И. Волошина [27, 28] и Г. Л. Шарипова [29, 30].

При изучении химии и хемилюминесценции 1,2-диоксетанов был открыт новый тип химических реакций – квантово-цепные процессы, в которых цепь ведется возбужденными состояниями. Также был предложен механизм химически инициированной электронообменной люминесценции при взаимодействии 1,2-диоксетана с соединением рутения. Обнаружены энергетически сопряженные реакции – распад бисдиоксетанов, при котором энергия, выделяющаяся при разрыве одного из пероксидных звеньев, инициирует разрыв соседнего 4-членного кольца. Была проведена серия работ, посвященная люминесцентному катализу шифт-реагентами распада 1,2-диоксетанов. Результаты этих работ обобщены в кандидатской диссертации Н. М. Шавалеева [31]. Развитием темы хемилюминесценции реакций пероксидов является исследование хемилюминесценции трехчленных циклических пероксидов – диоксиранов. В этих исследованиях были сделаны следующие находки: обнаружен и исследован новый класс хемилюминесцентных реакций: хими-

ческие трансформации трехчленных циклических пероксидов – диоксиранов; обнаружен новый механизм хемиллюминесценции жидкофазных органических реакций: ХЛ по переносу кислорода или ХЛ по типу «баттерфляй», в котором образование эмиттера свечения – триплетно-возбужденного кетона – происходит в результате одноактного процесса внедрения атома кислорода в С–Н-связь алканов; обнаружена и исследована новая система для эффективной генерации синглетного кислорода: катализированный анионами распад диоксиранов. Эта работа представлена в кандидатских диссертациях М. Ю. Овчинникова [32] и Ф. Э. Сафарова [33], докторской диссертации Д. В. Казакова [34] и в книге [35].

Еще одним примером совместных работ является исследование физико-химических свойств несопряженных ароматических полимеров класса полиариленфталидов (ПАФ), синтезированных в ИОХ УНЦ РАН под руководством д.х.н. С. Н. Салазкина. Эти полимеры обладают люминесцентными свойствами, в тонких пленках – электропроводностью, прозрачны, термостойки, химически устойчивы. Все эти качества позволяют считать их перспективными материалами для целей молекулярной электроники. В ходе исследования в ЛХФ люминесцентных свойств ПАФ был обнаружен ряд нетривиальных явлений: несоблюдение закона Вавилова, долгоживущая рекомбинационная люминесценция, инициированная светом и электрическим полем, электролюминесценция, влияние магнитного поля на интенсивность электролюминесценции. Эти результаты отражены в кандидатской диссертации Д. А. Мамыкина [36].

Вместо послесловия

Знакомство с этим списком (библиографический список работ В. П. Казакова, см. [2] – прим. авт.) позволяет даже обычному человеку понять, сколь титанический труд вложен в эти работы, а люди знающие будут очарованы богатством находок, которые посчастливилось сделать Валерию Петровичу и его соавтору.

*Ю.Б. Цаплев
с.н.с., д.т.н.*

*лаборатория фото-
и хемиллюминесцентных процессов
Институт биохимической физики РАН*

В ходе общения с В. П. Казаковым можно было обсудить и получить квалифицированную оценку по вопросам далеким от его научных интересов. Как говорят, талант всегда многогранен. Он отдал науке не только здоровье, но свою жизнь. Так будем помнить этого талантливого ученого и желать, чтобы посеянные им семена беззаветного служения науке и стране выросли буйным цветом.

*Е.Г. Аввакумов,
г.н.с. ИХТТМ СО РАН,
заслуженный деятель науки РФ,
д.х.н., профессор*

Валерий Петрович принадлежал к той немногочисленной когорте ученых, которые понимают,

«что такое наука». В отличие от большинства научных работников, которые красиво рассказывают о том, что они делают, Валерий Петрович всегда мог представить собеседникам то, «что он сделал». Ему принадлежало обнаружение ряда новых «светящихся» химических процессов и других ярких открытий в области физической химии. Вряд ли сейчас в мире найдется много химиков, которые могли бы поделиться подобными достижениями. Его огромный интерес к проблемам митотальной науки, всегда восхищал меня и стимулировал стремление более глубоко осознать устройство нашего мира.

*Г.П. Гладышев,
Президент Международной Академии Творчества
(наука - культура),
профессор физической химии*

Скромность, дружелюбие, доброжелательность, преданность науке были его внутренними и привлекательными свойствами. Наука была его профессией и смыслом, его привязанностью и судьбой. Ученый романтического стиля; мыслитель и творец. Он был хозяином в той науке, которую он создавал. Человек остроумного и гибкого ума, с тонким чутьем в науке, склонный ко всему доброму. Безупречно честен; чувствителен к доверию и невосприимчив к лести. Он ценил людей по строгому параметру – произведению ума на порядочность; собственное его произведение было близко к бесконечности.

*А.Л. Бучаченко,
академик РАН*

ЛИТЕРАТУРА

1. http://w3.chem.anrb.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=289&Itemid=67
2. Казаков В. П. Хемиллюминесценция уранила, лантаноидов и d-элементов. М.: Наука, 1980. 176 с.
3. Казаков В. П. Возбужденные состояния UO_2^{2+} и лантаноидов в химических и радиационно-химических реакциях: дис. ... д-ра хим. наук. Москва: Институт физической химии АН СССР, 1981.
4. Паршин Г. С. Электрохемиллюминесценция серноокислых растворов уранила: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: БашГУ им. 40-летия Октября, 1973.
5. Булгаков Р. Г. Образование возбужденных состояний ионов уранила и лантаноидов при химических и электрохимических реакциях в растворе: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Институт неорганической химии СО АН СССР, 1975.
6. Шарипов Г. Л. Возбуждение и дезактивация ионов уранила и редкоземельных элементов при радиолизе водных растворов: дис. ... канд. хим. наук. Москва: Институт физической химии АН СССР, 1980.
7. Казаков В. П., Шарипов Г. Л. Радиоллюминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. 136 с.
8. Жидкий скинтиллятор. Казаков В. П., Шарипов Г. Л., Паршин Г. С., Толстиков Г. А. Заявка на изобретение от 25.07.79, №2801356/18–25. Положительное решение 03.01.80, МКИ G01T 1/204.
9. Афоничев Д. Д. Исследование дезактивации возбужденных состояний уранила и лигандного обмена в его комплексах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск: Белорусский ГУ им. В. И. Ленина, 1983.

10. Остахов С. С. Хемилюминесценция диоксетанов, катализируемая и активируемая комплексами металлов: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БФАН СССР, 1986.
11. Хамидуллина Л. А. Хемилюминесценция уранила в реакциях восстановления озона и соединений ксенона: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БФАН СССР, 1985.
12. Хамидуллина Л. А. Хемилюминесцентные окислительно-восстановительные реакции соединений урана и лантанидов: дис. ... д-ра хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 2001.
13. Мамыкин А. В. Хемилюминесценция в реакции окисления урана(IV) дифторидом ксенона: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 1996.
14. Лотник С. В. Хемилюминесценция низкотемпературных реакций в замороженных растворах и фазовые переходы: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1984.
15. Лотник С. В. Низкотемпературные хемилюминесцентные реакции в замороженных растворах: дис. ... д-ра хим. наук. Уфа: Институт органической химии УрО РАН, 1993.
16. Лотник С. В., Казаков В. П. Низкотемпературная хемилюминесценция. М.: Наука, 1987. 176 с.
17. Антипин В. А. Исследование хемилюминесценции колебательных реакций окисления серы озонном и ионом бихромата: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БФАН СССР, 1984.
18. Караваев А. Д. Автоколебательная люминесценция реакций Белоусова-Жаботинского: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БНЦ УрО АН СССР, 1988.
19. Носков О. В. Численное моделирование сложных колебательных режимов в реакции Белоусова-Жаботинского: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 1993.
20. Рыжков А. Б. Исследование сложной динамики химических систем методами математического моделирования: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 2000.
21. Булгаков Р. Г. Хемилюминесценция металлорганических соединений в растворе: дис. ... д-ра хим. наук. Уфа: Институт химии БНЦ УрО АН СССР, 1990.
22. Майстренко Г. Я. Излучение трифенилметильного радикала при окислении трифенилметильных производных натрия и лантаноидов: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 1993.
23. Минскер С. К. Исследование реакции окисления алюминийорганических соединений кислородом в растворе методом хемилюминесценции: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БФАН СССР, 1984.
24. Яковлев В. Н. Хемилюминесценция при окислении алюминийорганических соединений дифторида ксенона в растворе: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БНЦ УрО АН СССР, 1989.
25. Тишин Б. А. Хемилюминесценция при окислении боралкилгидридов и натрийорганических соединений кислородом, дифторидом ксенона: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БНЦ УрО АН СССР, 1991.
26. Булгаков Р. Г., Казаков В. П., Толстикова Г. А. Хемилюминесценция металлорганических соединений. М.: Наука, 1989. 220 с.
27. Волошин А. И. Хемилюминесценция 1,2-диоксетанов и их роль в окислительной деструкции пестицидов: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БНЦ УрО АН СССР, 1988.
28. Волошин А. И. Хемилюминесцентные и фотокаталитические реакции комплексов f- и d-элементов с малыми циклическими пероксидами: дис. ... д-ра хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 1997.
29. Шарипов Г. Л. Синтез и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов: дис. ... д-ра хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 1992.
30. Шарипов Г. Л., Казаков В. П., Толстикова Г. А. Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов. М.: Наука, 1990. 288 с.
31. Шавалеев Н. М. Аномальное влияние воды на люминесценцию β -дикетонатов лантаноидов и их хемилюминесценция в реакции распада 1,2-диоксетана: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 2000.
32. Овчинников М. Ю. Исследование кинетики и механизма генерации синглетного кислорода в реакции разложения диоксиранов, катализированной ионом хлора: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 2010.
33. Сафаров Ф. Э. Хемилюминесценция комплексов лантаноидов в реакциях с органическими пероксидами: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 2011.
34. Казаков Д. В. Хемилюминесценция реакций диоксиранов: дис. ... д-ра хим. наук. Уфа, 2008.
35. Казаков Д. В., Волошин А. И., Казаков В. П., Шерешовец В. В., Кабальнова Н. Н. Химия и хемилюминесценция диоксиранов. М.: Наука, 1999, 165 с.
36. Мамыкин Д. А. Возбужденные состояния в полиарилфталатах при фото- и электролюминесценции: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 2014.

Поступила в редакцию 01.09.2014 г.

**FORMATION OF SCIENTIFIC SUBJECTS IN THE LABORATORY
OF CHEMICAL PHYSICS OF INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY
USC RAS**

© S. L. Khursan*, V. A. Antipin

*Institute of Organic Chemistry of Ufa Scientific Center of RAS
71 Prospekt Oktyabrya, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 60 66.

**Email: khursansl@anrb.ru*

This year, Valery Petrovich Kazakov, the outstanding domestic physical chemist, the worldwide recognized expert in the field of chemiluminescence and chemistry of the excited states, the corresponding member of the Russian Academy of Sciences would reach his 80 years anniversary. Valery Petrovich belongs to those scientists who within decades created glory of the scientific school in Ufa. Formation of scientific subjects in the laboratory of chemical physics, within 40 years headed by V. P. Kazakov is described in this paper. Scientific research in the laboratory is carried out in the novel and quickly developing direction, – chemistry of the excited states. Processes of formation of the excited molecules and complex ions of d- and f-elements in chemical, photochemical and radiochemical reactions are investigated. Priority directions of research are described to be the new class of chemiluminescent reactions of uranium and xenon; the self-oscillated chemiluminescence; chain reactions in solutions with an energy branching. The low-temperature chemiluminescence and abnormal isotope effects in the frozen acidic and alkaline solutions was discovered and investigated. During study of the uranium chemiluminescence reactions, the self-oscillated and chaotic modes were found. The new type of activation called “regenerative chemiluminescence” was discovered; numerical calculations of all possible types of “chaos” in the Belousov-Zhabotinsky reaction were performed. The nature of crystalloluminescence was established. The chemiluminescence during decomposition of three-membered cyclic peroxides – dioxiranes was found and investigated. The identity of the Ufa scientific school was characterized by the researches of chemiluminescent reactions of uranium, xenon, and lanthanides compounds; the latter activates luminescence under decomposition of three- and four-membered cyclic peroxides – dioxiranes and dioxetanes, including chain reactions with an energy branching. In the case of tertiary carbon–hydrogen bond oxidation by dioxiranes, the new mechanism of chemiluminescence in liquid-phase reactions was proved. Essentially new method of the uranium content determination, being world record in sensitivity was developed. Methods of analysis of picogram amounts of sulfur and ruthenium were suggested. Investigation of lanthanides complexes as the catalytic centers of olefins polymerization was carried out.

Keywords: *chemiluminescence, chemistry of the excited states, complexes of d- and f-elements, dioxetanes, dioxiranes, radiothermoluminescence, self-oscillated reactions.*

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. http://w3.chem.anrb.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=289&Itemid=67
2. Kazakov V. P. Khemilyuminestsentsiya uranila, lantanoidov i d elementov. Moscow: Nauka, 1980.
3. Kazakov V. P. Vozbuzhdeniye sostoyaniya UO₂²⁺ i lantanoidov v khimicheskikh i radiatsionno-khimicheskikh reaktsiyakh: dis. ... d-ra khim. nauk. Moskva: Institut fizicheskoi khimii AN SSSPp. 1981.
4. Parshin G. S. Elektrokhemilyuminestsentsiya sernokislykh rastvorov uranila: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: BashGU im.40-letiya Oktyabrya, 1973.
5. Bulgakov R. G. Obrazovanie vozbuzhdennykh sostoyanii ionov uranila i lantanidov pri khimicheskikh i elektrokhimicheskikh reaktsiyakh v rastvore: dis. ... kand. khim. nauk. Novosibirsk: Institut neorganicheskoi khimii SO AN SSSPp. 1975.
6. Sharipov G. L. Vozbuzhdenie i dezaktivatsiya ionov uranila i redkozemel'nykh elementov pri radiolize vodnykh rastvorov: dis. ... kand. khim. nauk. Moskva: Institut fizicheskoi khimii AN SSSPp. 1980.
7. Kazakov V. P., Sharipov G. L. Radiolyuminestsentsiya vodnykh rastvorov. Moscow: Nauka, 1986.
8. Zhidkii stsintillyator. Kazakov V. P., Sharipov G. L., Parshin G. S., Tolstikov G. A. Zayavka na izobretenie ot 25.07.79, No. 2801356/18–25. Polozhitel'noe reshenie 03.01.80, MKI G01T 1/204.
9. Afonichev D. D. Issledovanie dezaktivatsii vozbuzhdennykh sostoyanii uranila i ligandnogo obmena v ego kompleksakh: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Minsk: Belorusskii GU im. V. I. Lenina, 1983.
10. Ostakhov S. S. Khemilyuminestsentsiya dioksetanov, kataliziruemaya i aktiviruemaya kompleksami metallov: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut khimii BFAN SSSPp. 1986.
11. Khamidullina L. A. Khemilyuminestsentsiya uranila v reaktsiyakh vosstanovleniya ozona i soedinenii ksenona: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut khimii BFAN SSSPp. 1985.
12. Khamidullina L. A. Khemilyuminestsentsiya oksitel'no-vosstanovitel'nye reaktsii soedinenii urana i lantanidov: dis. ... d-ra khim. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UNTs RAN, 2001.
13. Mamykin A. V. Khemilyuminestsentsiya v reaktsii oksileniya urana(IV) diftoridom ksenona: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UNTs RAN, 1996.
14. Lotnik S. V. Khemilyuminestsentsiya nizkotemperaturnykh reaktsii v zamorozhennykh rastvorakh i fazovye perekhody: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Moscow: MGU im. M. V. Lomonosova, 1984.
15. Lotnik S. V. Nizkotemperaturnye khemilyuminestsentsentnye reaktsii v zamorozhennykh rastvorakh: dis. ... d-ra khim. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UrO RAN, 1993.
16. Lotnik S. V., Kazakov V. P. Nizkotemperaturnaya khemilyuminestsentsiya. Moscow: Nauka, 1987.

17. Antipin V. A. Issledovanie khemilyuminestsentsii kolebatel'nykh reaktsii okisleniya sery ozonom i ionom bikhromata: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut khimii BFAN SSSPp. 1984.
18. Karavaev A. D. Avtokolebatel'naya lyuminestsentsiya reaktsii Belousova-Zhabotinskogo: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut khimii BNTs UrO AN SSSPp. 1988.
19. Noskov O. V. Chislennoe modelirovanie slozhnykh kolebatel'nykh rezhimov v reaktsii Belousova-Zhabotinskogo: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UNTs RAN, 1993.
20. Ryzhkov A. B. Issledovanie slozhnoi dinamiki khimicheskikh sistem metodami matematicheskogo modelirovaniya: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UNTs RAN, 2000.
21. Bulgakov R. G. Khemilyuminestsentsiya metallorganicheskikh soedinenii v rastvore: dis. ... d-ra khim. nauk. Ufa: Institut khimii BNTs UrO AN SSSPp. 1990.
22. Maistrenko G. Ya. Izluchenie trifenilmetil'nogo radikala pri okislenii trifenilmetil'nykh proizvodnykh natriya i lantanoidov: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UNTs RAN, 1993.
23. Minsker S. K. Issledovanie reaktsii okisleniya alyuminiorganicheskikh soedinenii kislorodom v rastvore metodom khemilyuminestsentsii: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut khimii BFAN SSSPp. 1984.
24. Yakovlev V. N. Khemilyuminestsentsiya pri okislenii alyuminiorganicheskikh soedinenii diftorida ksenona v rastvore: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut khimii BNTs UrO AN SSSPp. 1989.
25. Tishin B. A. Khemilyuminestsentsiya pri okislenii boralkilgidridov i natriorganicheskikh soedinenii kislorodom, diftoridom ksenona: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut khimii BNTs UrO AN SSSPp. 1991.
26. Bulgakov R. G., Kazakov V. P., Tolstikov G. A. Khemilyuminestsentsiya metallorganicheskikh soedinenii. Moscow: Nauka, 1989.
27. Voloshin A. I. Khemilyuminestsentsiya 1,2 dioksetanov i ikh rol' v okislitel'noi destruktzii pestitsidov: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut khimii BNTs UrO AN SSSPp. 1988.
28. Voloshin A. I. Khemilyuminestsentsiya i fotokataliticheskie reaktsii kompleksov f- i d elementov s malymi tsiklicheskimy peroksidami: dis. ... d-ra khim. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UNTs RAN, 1997.
29. Sharipov G. L. Sintez i khemilyuminestsentsiya 1,2 dioksetanov: dis. ... d-ra khim. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UNTs RAN, 1992.
30. Sharipov G. L., Kazakov V. P., Tolstikov G. A. Khimiya i khemilyuminestsentsiya 1,2-dioksetanov. Moscow: Nauka, 1990.
31. Shavaleev N. M. Anomal'noe vliyanie vody na lyuminestsentsiyu β -diketonatov lantanoidov i ikh khemilyuminestsentsiya v reaktsii raspada 1,2-dioksetana: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UNTs RAN, 2000.
32. Ovchinnikov M. Yu. Issledovanie kinetiki i mekhanizma generatsii singletnogo kisloroda v reaktsii razlozheniya dioksiranov, katalizirovannoi ionom khloro: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UNTs RAN, 2010.
33. Safarov F. E. Khemilyuminestsentsiya kompleksov lantanoidov v reaktsiyakh s organicheskimi peroksidami: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UNTs RAN, 2011.
34. Kazakov D. V. Khemilyuminestsentsiya reaktsii dioksiranov: dis. ... d-ra khim. nauk. Ufa, 2008.
35. Kazakov D. V., Voloshin A. I., Kazakov V. P., Shereshovets V. V., Kabal'nova N. N. Khimiya i khemilyuminestsentsiya dioksiranov. Moscow: Nauka, 1999.
36. Mamykin D. A. Vozbuzhdenные sostoyaniya v poliarilenftalidakh pri foto- i elektrolyuminestsentsii: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa: Institut organicheskoi khimii UNTs RAN, 2014.

Received 01.09.2014.