

Н.Б. Сульимова, О.К. Базыль, О.Н. Чайковская, И.В. Соколова,
В.А. Светличный

Влияние замещения тяжелым атомом на спектрально-люминесцентные свойства и фотолиз фенола

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при ТГУ, г. Томск

Поступила в редакцию 20.12.2001 г.

Анализ спектрально-люминесцентных свойств фенола и его замещенных показал, что квантовый выход флуоресценции в ряду фенол, 4-хлорфенол, 4-бромфенол падает. Согласно квантово-химическим расчетам малый квантовый выход флуоресценции фенола обусловлен интеркомбинационной ($S-T$) конверсией, более эффективной, чем скорость радиационного распада состояния S_1 ($k_r = 3 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$, $k_{ST} = 10^8 \cdot \text{c}^{-1}$). Замещения приводят к увеличению эффективности $S-T$ -конверсии, снижению квантового выхода в 4-хлорфеноле и тушению флуоресценции в 4-бромфеноле ($\gamma_{Ph} = 0,23$, $\gamma_{Cl-Ph} = 0,09$, $\gamma_{Br-Ph} = 10^{-4}$).

Теоретическими и экспериментальными методами было проведено сравнение эффективности фотолиза фенола и его производных.

Введение

Фенол и его производные в больших количествах содержатся в природных водах. Эти соединения систематически вводятся в почву или в водную среду путем интенсивного применения фунгицидов, инсектицидов или гербицидов [1]. Загрязнение окружающей среды и, в особенности, грунтовых вод этими поллютантами представляет токсикологический риск. Биологические трансформации являются часто эффективным способом распада этих соединений. Однако фотохимия предоставляет альтернативный способ для распада экотоксикантов. Фотофизические свойства и первичные фотореакции фенола в водном растворе хорошо проиллюстрированы в обзорах [1, 2].

Эффективность фотолиза зависит от энергии возбуждения, температуры и pH среды. Под действием температурных перепадов, солнечной радиации, биотических и абиотических превращений, изменения pH среды водных объектов исходные фенолы дают спектр новых, зачастую более опасных продуктов. Так, при хлорировании питьевой воды, в которой содержатся фенолы, они могут образовывать канцерогены 1-го класса – дибензодиоксины [3]. Известно [4, 5], что фотохимические свойства фенолов зависят как от типа заместителя, так и от его положения в кольце.

В данной статье исследовано влияние замещения тяжелым атомом на спектрально-люминесцентные свойства и фотолиз фенола в воде.

Методика

Электронные спектры поглощения и флуоресценции растворов фенола и его замещенных до и после облучения регистрировались на спектрофотометре

«Specord M40» и спектрофлуориметре «Hitachi 850». В качестве источников УФ-света для фотохимических исследований использовались импульсные эксциламп¹ барьерного разряда на смесях инертных газов и галогенов: ХеВг ($\lambda = 283 \text{ нм}$) и КгСl ($\lambda = 222 \text{ нм}$). Для интерпретации спектрально-люминесцентных свойств и выяснения механизмов фоторазрыва связей О–Н, С–Сl и С–Вг изолированных молекул фенола привлечен квантово-химический расчет – метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) со спектроскопической параметризацией.

Результаты и обсуждение

Спектрально-люминесцентные свойства

Получены спектры поглощения и флуоресценции водных растворов исследуемых соединений (рис. 1 и 2). При добавлении сильных кислот и щелочей в водные растворы фенолов обнаружены обратимые изменения в спектрах поглощения и флуоресценции, отнесенные к образованию различных ионных форм фенолов (катионной, анионной) (табл. 1).

Квантово-химические расчеты спектров поглощения фенолов показали, что замещение тяжелым атомом в *пара*-положении фенола не вызывает больших изменений в спектрах. Эти замещения приводят к длинноволновому сдвигу полос поглощения, росту интенсивностей в длинноволновой и средней областях спектра (табл. 2). Замещение тяжелым атомом приводит к появлению состояния S_2 ($\pi\sigma^*$), в формировании σ^* -орбитали

¹ Эксциплексные лампы предоставлены проф. В.Ф. Тарасенко (лаборатория оптических излучений ИСЭ СО РАН) в рамках сотрудничества по гранту АН РФ № 407.

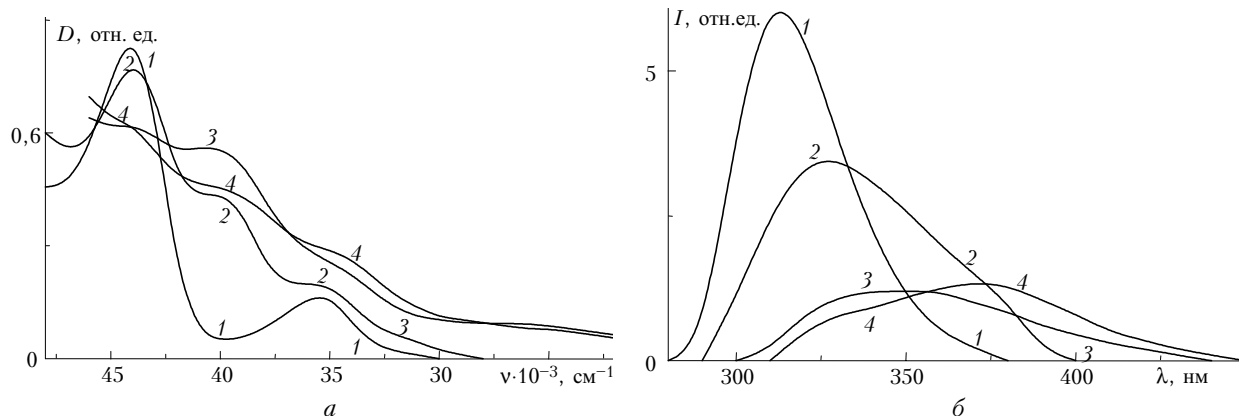


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) водного раствора 4-хлорфенола до (1) и после облучения ХеВг- (2, 3) и КгСl- (4) лампами: 2 - $E_{\text{нак}} = 0,6$ Дж/см³; 3, 4 - $E_{\text{нак}} = 6$ Дж/см³

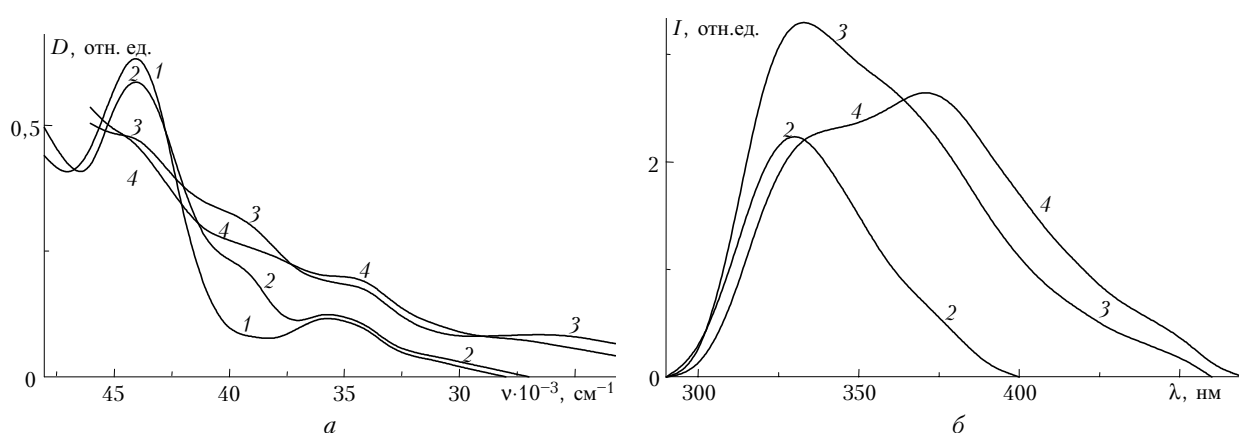


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) водного раствора 4-бромфенола до (1) и после облучения ХеВг- (2, 3) и КгСl- (4) лампами: 2 - $E_{\text{нак}} = 0,6$ Дж/см³; 3, 4 - $E_{\text{нак}} = 6$ Дж/см³

Таблица 1
Спектрально-люминесцентные свойства ионных форм 4-хлорфенола и 4-бромфенола

Соединение	рН	Поглощение (в скобках ϵ_{max} , л/(моль·см))		Флуоресценция
		λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_{max} , нм
Фенол в воде	6,3	210 (7200)	270 (1720)	296
Фенол + 10 ⁻¹ М КОН	12,5	230 (12800)	290 (5000)	$\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм 345
	-0,5	240 (11000)	300 (1000)	$\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм 415
Фенол + 20% H ₂ SO ₄				$\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм
4-хлорфенол в воде	6,5	230 (9900)	280 (2000)	310
4-хлорфенол + 10 ⁻¹ М КОН	13	240 (9800)	305 (2400)	$\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм 355
	-0,9	230 (8800)	275 (1760)	$\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм 425
4-хлорфенол + 20% H ₂ SO ₄				$\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм
4-бромфенол в воде	6	225 (7000)	280 (1400)	Не флуоресцирует
4-бромфенол + 10 ⁻¹ М КОН	12,8	245 (8400)	300 (1800)	Не флуоресцирует
4-бромфенол + 20% H ₂ SO ₄	-1	220 (9400)	330 (600)	Не флуоресцирует

Примечание. $\lambda_{\text{возб}}$ - длина волны возбуждения флуоресценции; ϵ_{max} - молекулярный коэффициент экстинкции в максимуме полосы поглощения.

которого участвуют атомы связи С-Нал (углерод-галоген, где Hal = Br, Cl). Электронный переход в исследованных замещенных $S_0 \rightarrow S_2$ ($\pi\sigma^*$) лежит в области длинноволновой полосы поглощения (см. табл. 2).

Эксперимент показал, что интенсивность полосы флуоресценции при переходе от фенола к его хлорзамещенному падает, а в бромфеноле флуоресценция не наблюдалась. Для объяснения данного

экспериментального факта привлечены квантово-химические расчеты. С волновыми функциями, полученными методом ЧПДП, рассчитаны константы скоростей фотофизических процессов (радиационного распада, внутренней и синглет-триплетной конверсий).

Согласно расчетам малый квантовый выход флуоресценции фенола обусловлен интеркомбинационной ($S-T$) конверсией, более эффективной, чем скорость

радиационного распада состояния S_1 ($k_r = 3 \cdot 10^7$ с $^{-1}$, $k_{ST} = 10^8$ с $^{-1}$). Замещения приводят к увеличению эффективности данного безызлучательного канала дезактивации флуоресцентного состояния, снижению квантового выхода в 4-хлорфеноле по сравнению с фенолом и тушению флуоресценции в 4-бромфеноле ($\gamma_{Ph} = 0,23$, $\gamma_{Cl-Ph} = 0,09$, $\gamma_{Br-Ph} = 10^{-4}$) (рис. 3).

Таблица 2

Рассчитанные спектры электронно-возбужденных состояний молекул фенола и его замещенных

Соединение	Состояние	Расчет			Эксперимент	
		E , см $^{-1}$	f	P	E , см $^{-1}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
Фенол	$S_1(\pi\pi^*)$	36749	0,020	Y	37037	2,0
	$S_2(\pi\pi^*)$	45394	0,100	X	47393	6,5
	$S_3(\pi\sigma^*)$	47737	0,002	Z		
4-хлорфенол	$S_1(\pi\pi^*)$	36265	0,050	Y	35700	2,0
	$S_2(\pi\sigma^*)$	37200	0,006	Z		
	$S_3(\pi\pi^*)$	42941	0,210	X	41400	9,0
4-бромфенол	$S_1(\pi\pi^*)$	35662	0,060	Y	35000	2,3
	$S_2(\pi\sigma^*)$	37692	0,008	Z		
	$S_3(\pi\pi^*)$	42193	0,232	X	40000	9,0

Примечание. E , f , P – энергия, сила осциллятора и поляризация электронного перехода.

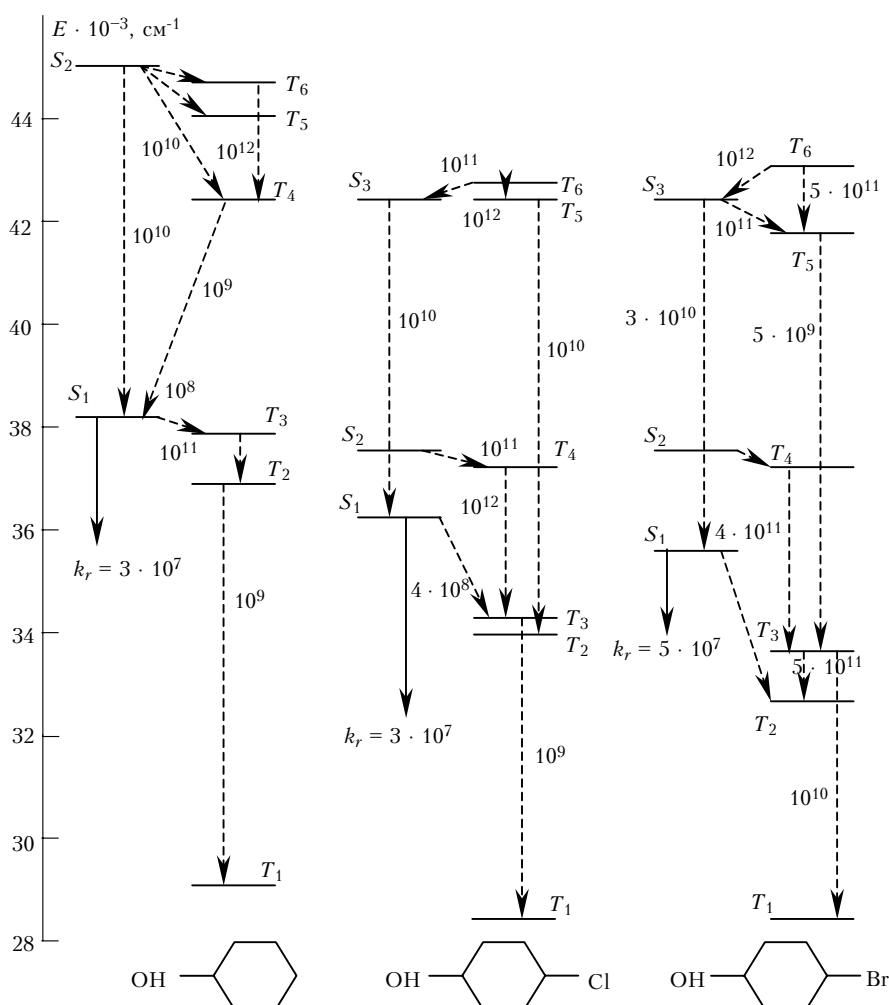


Рис. 3. Схема электронно-возбужденных состояний фенола и его галогензамещенных (k_r – константа скорости радиационного распада флуоресцентного состояния, с $^{-1}$; цифры у пунктирных линий – константы скоростей безызлучательных фотофизических процессов, с $^{-1}$)

Фотолиз

После лампового облучения в результате фотопревращений наблюдается увеличение диффузного поглощения по всему спектру в исследованных молекулах. Однако в случае фенола эти изменения малы, а в спектрах его замещенных изменения выражены намного сильнее (рис. 1, а и 2, а), что указывает на образование нескольких фотопродуктов. Фотохимический распад молекулы фенола происходит через разрыв связи О–Н, молекул галогензамещенных – через разрыв связей О–Н и С–Hal, поэтому появление полос поглощения в области 245–255 нм характерно для образования структур хинонового типа [6]. Спектры образующихся фотопродуктов представлены на рис. 4 и 5.

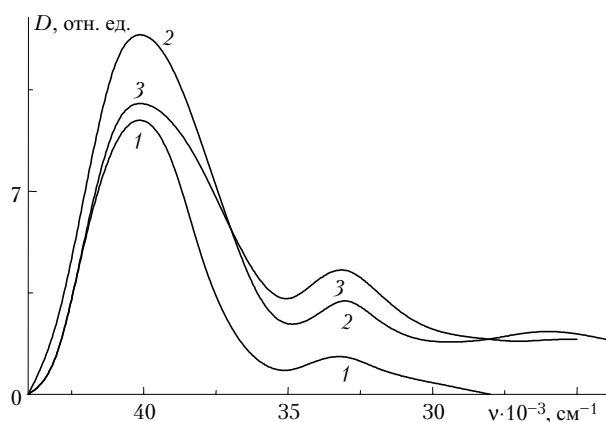


Рис. 4. Спектры поглощения продуктов фотолиза 4-хлорфенола под действием КгСl- (3) и ХеВг- (1, 2) ламп: 1 – $E_{\text{нак}} = 0,6 \text{ Дж/см}^3$; 2, 3 – $E_{\text{нак}} = 6 \text{ Дж/см}^3$

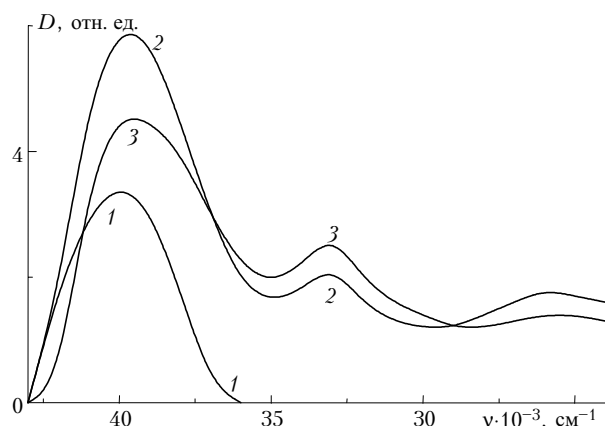


Рис. 5. Спектры поглощения продуктов фотолиза 4-бромфенола под действием КгСl- (3) и ХеВг- (1, 2) ламп: 1 – $E_{\text{нак}} = 0,6 \text{ Дж/см}^3$; 2, 3 – $E_{\text{нак}} = 6 \text{ Дж/см}^3$

Результаты квантово-химического исследования фотореакции разрыва связи О–Н фенола в зависимости от замещения и энергии возбуждающего света показали следующее. Разрыв связи О–Н в феноле происходит по механизму преддиссоциации в электронно-возбужденных состояниях $\pi\sigma^*_{\text{ОН}}$ -типа [7]. В табл. 3 представлены константы скорости перехода возбуж-

денных молекул в фотодиссоциативные синглетное и триплетное состояния путем внутренней или синглет-триплетной конверсии.

Таблица 3

Константы скорости перехода в фотодиссоциативные состояния $S_D \equiv S(\pi\sigma^*_{\text{ОН}})$ и $T_D \equiv T(\pi\sigma^*_{\text{ОН}})$

Соединение	$K(S_1 \rightarrow S_D)$	$K(S_1 \rightarrow T_D)$	$K(S_3 \rightarrow S_D)$	$K(S_3 \rightarrow T_D)$
Фенол	10^{-4}	$6 \cdot 10^9$	10^{-3}	$8 \cdot 10^{10}$
4-хлорфенол	10^{-1}	$3 \cdot 10^9$	10^{-6}	$7 \cdot 10^{10}$
4-бромфенол	10^{-5}	10^{10}	10^{-5}	$2 \cdot 10^{11}$

В изолированных молекулах заселяется триплетное фотодиссоциативное состояние. Поэтому в феноле и его замещенных следует ожидать наибольшую эффективность фоторазрыва связи О–Н в триплетных состояниях. Эффективность разрыва связи О–Н для исследованных молекулярных структур увеличивается при возбуждении в средней области спектра, по сравнению с длинноволновой областью. Замещение тяжелым атомом практически не влияет на вышеуказанные закономерности фоторазрыва связи О–Н. Расчеты показали, что разрыв связи С–Hal в исследуемых молекулах происходит преимущественно в триплетном состоянии $\pi\sigma^*$ -типа, локализованного на этой связи. Фоторазрыв связи С–Hal в синглетном состоянии аналогичного типа (S_2) малоэффективен, поскольку мала сила осциллятора перехода $S_0 - S_2$, а заселение этого состояния посредством внутримолекулярных фотофизических процессов не происходит (см. рис. 3).

При облучении водного раствора 4-хлорфенола наблюдается падение интенсивности флуоресценции в основной полосе ($\lambda^{\text{max}} = 310 \text{ нм}$), принадлежащей молекуле 4-хлорфенола. Одновременно появляется полоса фотопродукта с максимумом в области 330 нм, которую относят к флуоресценции гидрохинона как первичного продукта фотораспада 4-хлорфенола [8]. С увеличением вкачиваемой энергии в раствор (до 6 Дж/см^3) наблюдается падение интенсивности полосы флуоресценции гидрохинона в области 330 нм (рис. 1, б) и слабоинтенсивное неидентифицированное нами излучение в области 370 нм. По-видимому, падение интенсивности полосы флуоресценции гидрохинона связано с окислением его в *n*-бензохинон, который является конечным продуктом фототрансформации 4-хлорфенола в данном исследовании.

Механизм распада бромзамещенного фенола подобен механизму фотолиза 4-хлорфенола, поскольку после облучения в спектре наблюдается флуоресценция его фотопродуктов на 330 и 370 нм (рис. 2, б). Исследование спектров флуоресценции замещенных фенолов после облучения эксиплексными лампами показало следующее. Независимо от природы заместителя после облучения образуются фотопродукты, флуоресцирующие в области 330 и 370 нм. Следует заметить, что при облучении лампой КгСl (средняя область спектра поглощения) водных растворов замещенных фенола преимущественно получают фотопродукты, флуоресцирующие в области $\lambda > 370 \text{ нм}$

(см. рис. 1,б и 2,б). Фотопродукты, флуоресцирующие в коротковолновой области ($330 < \lambda < 370$ нм), формируются при облучении галогензамещенных фенолов лампой ХеВг (длинноволновая полоса поглощения).

Эффективность фотопревращений замещенных фенолов примерно одинакова, но по сравнению с фенолом эффективность фотолиза 4-хлор- и 4-бромфенола под действием УФ-света резко возрастает. Не обнаружено, однако, увеличения эффективности фотолиза при переходе от 4-хлорфенола к 4-бромфенолу, хотя квантовый выход флуоресценции в бромзамещенном падает почти до нуля. Следовательно, это случай, когда атомы брома заметно влияют на фотофизические процессы, но не на фотохимические.

Итак, полученные результаты показывают, что облучение УФ-светом приводит к эффективному разложению моногалогензамещенных фенола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект «р98 Сибирь» № 98-03-03059), Министерства образования РФ (проект № Е 00-12.0-235) и АН РФ (грант № 407 VI конкурса грантов молодых ученых).

1. *Richard C., Grabner G.* Mechanism of phototransformation of phenol and derivatives in aqueous solution. The

Handbook of Environmental Chemistry. V. 2. Part 2. Environmental Photochemistry (ed. by P. Boule). Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 218–240.

2. *Creed D.* Photophysical and photochemical properties of phenols and tyrosine // *J. Photochem. Photobiol. A.* 1984. V. 39. P. 563–580.
3. *Состояние* окружающей природной среды в Томской области / Ежегодный обзор Госкомитета по охране ОС. Томск: Томский областной комитет по охране ОС и природных ресурсов, 1997. 70 с.
4. *Мартынов И.Ю., Демяшкевич А.Б., Ужинов Б.М., Кузьмин М.Г.* Реакции переноса протона в возбужденных электронных состояниях ароматических молекул // *Успехи химии.* 1977. Т. XLVI. № 1. С. 3–31.
5. *Legrini O., Oliveros E., Braun A.M.* Photochemical processes for water treatment // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. № 2. P. 671–698.
6. *Oudjehani K., Boule P.* Photoreactivity of 4-chlorophenol in aqueous solution // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 1992. V. 68. № 3. P. 363–373.
7. *Базыль О.К., Майер Г.В., Артюхов В.Я., Соколова И.В.* Квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных свойств и фотолиза фенола и его комплексов с водой // *Химия высок. энергий.* 2000. Т. 34. № 1. С. 35–41.
8. *Сультимова Н.Б., Соколова Т.В.* Флуоресцентный анализ экотоксикантов в воде // *Труды II Совещания «Экология пойм сибирских рек и Арктики».* Томск: «STT», 2000. С. 188–193.

N.B. Sultimova, O.K. Bazyl, O.N. Chaikovskaya, I.V. Sokolova, and V.A. Svetlichnyi. **The influence of substitution to heavy atom on the spectral-luminescent properties and photolysis of phenol.**

The analysis of the spectral luminescent properties of phenol and its derivatives showed that quantum yield of fluorescence in the series: phenol, 4-chlorophenol, 4-bromophenol decreases. According to quantum chemical calculations, a small quantum yield of fluorescence is caused by intercombination conversion which is more effective than the rate of the S_1 state radiation decay ($k_r = 3 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$, $k_{ST} = 10^8 \cdot \text{c}^{-1}$). The substitutions lead to increase in $S-T$ conversion efficiency, decrease in the quantum yield in 4-chlorophenol and quenching of the fluorescence in 4-bromophenol ($\gamma_{\Phi} = 0.23$, $\gamma_{\text{Cl-}\Phi} = 0.09$, $\gamma_{\text{Br-}\Phi} = 10^{-4}$).

The comparison of photolysis efficiency of phenol and its derivatives under exposure to the UV radiation has been investigated by both theoretical and experimental methods.