ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2020, том 54, № 4, с. 283–287

ФОТОХИМИЯ

УДК 541.141

ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРОВ И ДОНОРОВ ЭЛЕКТРОНА НА ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННУЮ КРАСИТЕЛЯМИ РЕАКЦИЮ РАСПАДА 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА

© 2020 г. В. Л. Иванов[a], *, С. Ю. Ляшкевич[a]

[a] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия*

**E-mail: fotochem@yandex.ru*

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.
После доработки 14.01.2020 г.
Принята к публикации 21.02.2020 г.

Показано, что при облучении красителей в присутствии акцепторов электрона наблюдается увеличение квантового выхода фотосенсибилизированного красителями распада 2-меркаптобензотиазола (МВТ) в водных растворах. В присутствии доноров электрона квантовые выходы фотосенсибилизированной реакции распада МВТ либо остаются неизменными, либо уменьшаются. Исключением являются доноры роданид- и иодид-ионы, что связано в этом случае с образованием анион-радикалов в последующей реакции радикалов иода и роданида с их анионами соответственно. Предложен механизм фотосенсибилизации распада 2-меркаптобензотиазола красителями в присутствии акцепторов и доноров электрона.

Ключевые слова: фотолиз, 2-меркаптобензотиазол, красители, фотосенсибилизация, акцепторы электрона

DOI: 10.31857/S0023119320040087

2-Меркаптобензотиазол (**МВТ**) и его производные используются в качестве фунгицидов и гербицидов в сельском хозяйстве [1, 2]. МВТ, являясь хорошим инициатором радикальных реакций, применяется при производстве полимерных материалов [3], а также используется при вулканизации каучука [4]. МВТ является перспективным ингибитором коррозии [5]. В связи с широким использованием МВТ в промышленности и сельском хозяйстве большое его количество попадает в окружающую среду. Он был обнаружен в поверхностных водах и в сточных водах очистных сооружений [6, 7]. Поскольку МВТ обладает канцерогенными свойствами [8], а его отходы попадают в окружающую среду, встает вопрос о его дезактивации. Одним из способов дезактивации МВТ является его фотохимическое разложение. В работе [9] было показано, что красители разных классов при их облучении сенсибилизируют распад МВТ в водных растворах. Целью данной работы является изучение фотосенсибилизированного красителями распада МВТ в водных растворах в присутствии акцепторов и доноров электрона.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2-Меркаптобензотиазол, $C_7H_5NS_2$ (97%), Sigma-Aldrich Co., красители, а также акцепторы и доноры электрона использовали марки “ч. д. а.”. Все эксперименты проводили в дистиллированной воде при pH 9.2 в присутствии буры (0.05 М).

Растворы МВТ с красителями в зависимости от их спектров поглощения облучали в видимой области спектра либо светом ртутной лампы ДРШ-500 с фильтрами для выделения ртутных линий, либо светом галогенной лампы с фильтрами ЖС17 + СЗС22 или ЖС11 + СЗС22. Для облучения образцов использовали кварцевые кюветы 10 × 10 мм. За кинетикой фотохимической реакции (распад МВТ) следили по спектрам поглощения. Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-2101PC”. Установка импульсного фотолиза описана в [10]. Эксперименты по импульсному фотолизу проводили после предварительного продува раствора спектрально чистым аргоном в течение 30 мин.

Квантовые выходы фотохимической реакции определяли по расходованию МВТ от дозы поглощенного света с помощью программы Mathcad 15. Точность определения квантовых выходов составляла 10%. Интенсивность поглощен-

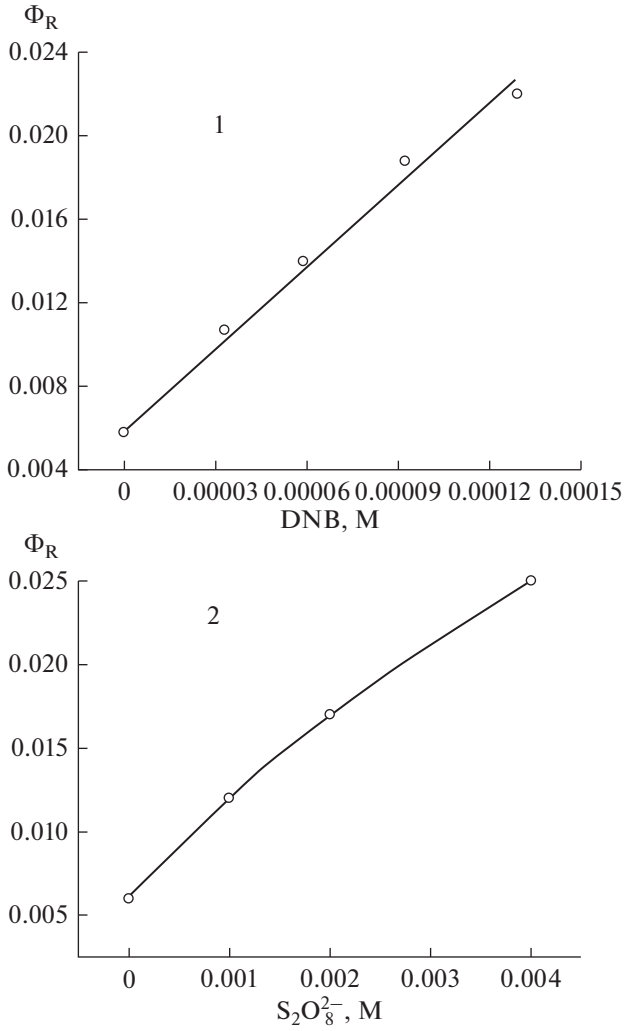

Рис. 1. Зависимость квантового выхода распада фотосенсибилизированного эозином МВТ от концентрации м-динитробензола (1) и персульфат-иона (2) в водном растворе при pH 9.2.

ного света при использовании ртутной лампы определяли с помощью фотоэлемента Ф 4, прокалиброванного ферриоксалатным актинометром [11]. Интенсивность света галогенной лампы с комбинацией светофильтров СС5 + ЖС4 определили с помощью фотореакции рибофлавина в растворе буры (0.05 М) с квантовым выходом 0.032 при облучении светом ртутной лампы 436 нм с известной интенсивностью и светом галогенной лампы с светофильтрами СС5 + ЖС4. Интенсивность света галогенной лампы с другими светофильтрами определили с учетом данных для светофильтров СС5 + ЖС4 и зависимости интенсивности света галогенной лампы от длины волны, измеренной с помощью флуориметра Perkin Elmer LS55.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [9] было показано, что при облучении красителей видимым светом в присутствии 2-меркаптобензотиазола как в нейтральном (pH 6), так и в щелочном (pH 9.2) водном растворе наблюдается распад МВТ. В данной работе было изучено влияние акцепторов и доноров электрона на фотосенсибилизированную красителями разных классов: ксантеновых (эозин, эритрозин, роза бенгальская), родаминовых (родамин С, родамин 6Ж), тиазиновых (метиленовый синий), реакцию распада МВТ. Обнаружено, что в присутствии акцепторов электрона (м-динитробензол, п-динитротолуол, персульфат-ион, ферроцианид калия) наблюдается значительный рост квантового выхода фотосенсибилизированного красителями распада МВТ (рис. 1). Следует отметить, что квантовый выход реакции не зависит ни от интенсивности света, ни от концентрации красителя. При этом красители при их облучении в присутствии МВТ и акцепторов электрона не расходуются (рис. 2).

В отличие от акцепторов электрона в присутствии доноров электрона квантовый выход фотосенсибилизированной красителями реакции МВТ либо остается неизменным ($\Phi_0/\Phi = 1$), либо уменьшается (табл. 1), что связано с тушением триплетных состояний красителей донорами электрона. В работах [12–14] были определены константы тушения триплетов красителей акцепторами и донорами электрона. Исключением из общего правила являются два донора электрона: роданид-ион и иодид-ион, в их присутствии квантовый выход фотосенсибилизированной реакции МВТ увеличивается (рис. 3).

С помощью импульсного фотолиза мы изучили тушение триплетных состояний красителей акцепторами электрона. Константы скорости тушения триплетов ксантеновых красителей (эозин, эритрозин, роза бенгальская) акцепторами электрона (м-динитробензол, персуоьфат-ион) близки к диффузионным константам скорости. При импульсном фотолизе эозина в присутствии акцепторов электрона наблюдается образование короткоживущего продукта поглощения, спектр которого представлен на рис. 4. Максимум спектра поглощения соответствует окисленной форме эозина [15].

Увеличение квантового выхода фотосенсибилизированной красителями реакции МВТ в присутствии акцепторов электрона обусловлено образованием анион-радикалов акцепторов, которые взаимодействуют с молекулами МВТ. В результате этого образуется анион-радикал МВТ, который распадается с образованием углеродного радикала

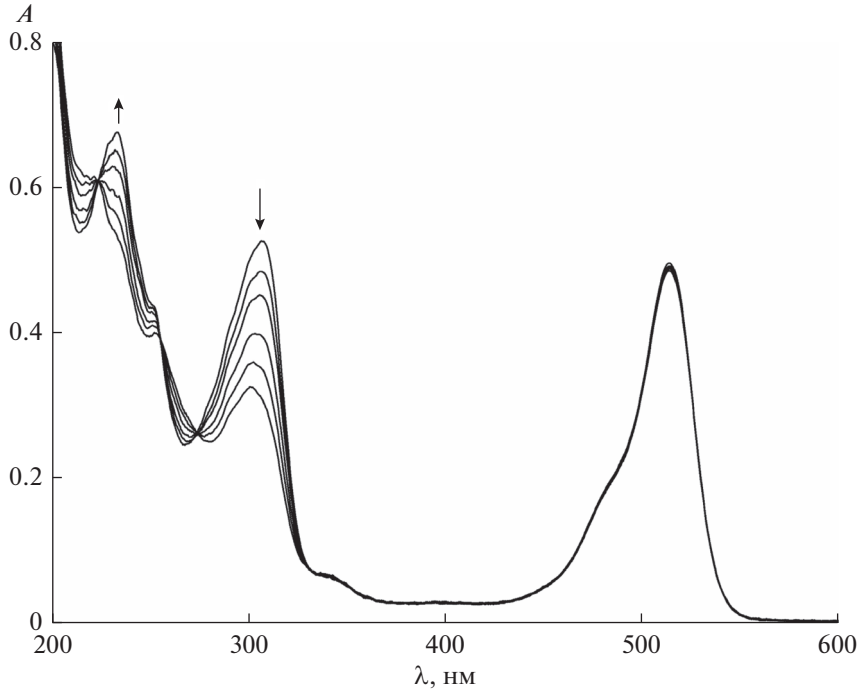

Рис. 2. Фотолиз МВТ при облучении эозина галогенной лампой с фильтрами ЖС17 + СЗС22 в присутствии м-динитробензола (6×10^{-5} М) : 0, 60, 120, 240, 360, 480 с.

и аниона серы (схема 1). Углеродный радикал МВТ, образующийся в результате разрыва связи C–S, вступает либо в реакцию рекомбинации, либо в реакцию с органическими молекулами, если они присутствуют в растворе. Наличие изобестических точек в спектрах поглощения в ходе фотолиза в присутствии акцепторов электрона (рис. 2) в данном случае свидетельствует о протекании в основном одной реакции.

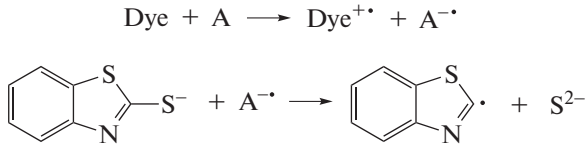

Схема 1

Увеличение квантового выхода фотосенсибилизированного красителями распада МВТ роданид- и иодид-ионами связано с образованием

Таблица 1. Влияние доноров электрона на квантовый выход фотосенсибилизированной реакции распада 2-меркаптобензтиазола (Φ_0 – в отсутствие донора, Φ – в присутствии донора)

Донор электрона	Эозин		Метиленовый синий	
	Концентрация донора, М	Φ_0/Φ	Концентрация донора, М	Φ_0/Φ
ЭДТА	0.01	1	0.01	2
Аскорбиновая кислота	0.001	1.2	0.001	1
NO_2^{2-}	0.2	1	0.2	1
N_3^-	0.001	4	0.001	4
$S_2O_3^{2-}$	0.1	2	0.1	3
$C_2O_4^{2-}$	0.0025	1	0.001	1.5
Желтая кровяная соль	0.001	1.5	0.001	1.2

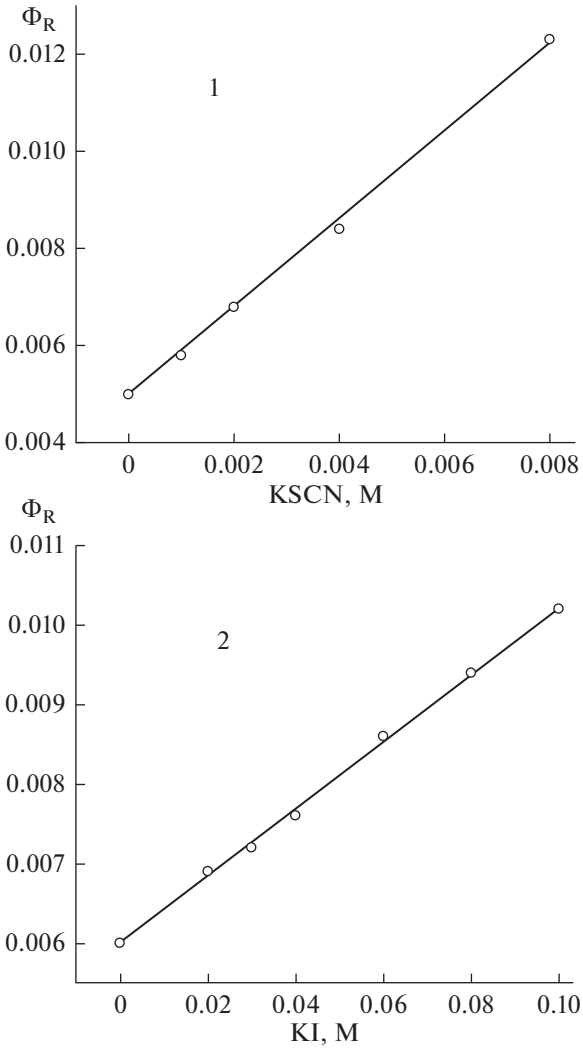

Рис. 3. Зависимость квантового выхода распада фотосенсибилизированного эозином МВТ от концентрации роданида (1) и иодида (2) калия в водном растворе при pH 9.2.

анион радикалов роданида $(SCN)_2^{-\bullet}$ и иодида $I_2^{-\bullet}$ в результате следующих реакций:

$$Dye + X^- \rightarrow Dye^{+\bullet} + X^{\bullet},$$

где X является роданидом или иодидом.

Затем атом роданида или иода реагирует с роданид- и иодид-анионом, соответственно, с образованием анион-радикалов [16–19]

$$X^{\bullet} + X^- \rightarrow X_2^{-\bullet}.$$

Образующиеся по этой реакции анион-радикалы $(SCN)_2^{-\bullet}$ и $I_2^{-\bullet}$ реагируют с МВТ аналогично анион-радикалам акцепторов электрона (схема 1).

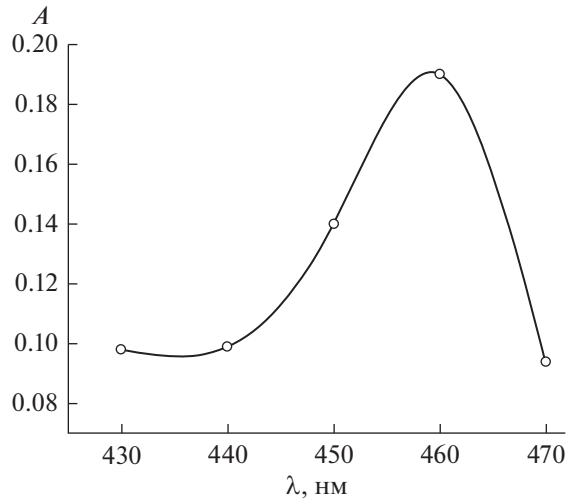

Рис. 4. Спектр восстановленной формы эозина, полученной с помощью импульсного фотолиза в присутствии красной кровяной соли (0.01 М).

Таким образом, показано, что в присутствии акцепторов электрона наблюдается увеличение квантового выхода фотосенсибилизированного красителями распада 2-меркаптобензотиазола. Механизм реакции связан с реакциями переноса электрона. Доноры электрона либо не влияют, либо уменьшают квантовые выходы фотосенсибилизированного красителями распада МВТ. Исключением являются роданид-ион и иодид-ион, что связано с образованием анион-радикалов роданида $(SCN)_2^{-\bullet}$ и иода $I_2^{-\bullet}$ при взаимодействии первично образующихся радикалов с соответствующими анионами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malouki M.A., Giry G., Besse P., Combourieu B., Sancelme M., Bonnemoy F., Richard C., Delort A.-M.* // Environ. Toxicol. Chem. 2003. V. 22. № 9. P. 2013.
2. *De Wever H., Besse P., Verachtert H.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2001. V. 57. № 5. P. 620.
3. *Suzuki S., Emilie P., Urano T., Takahara S., Yamaoka T.* // Polymer. 2005. V. 46. № 7. P. 2238.
4. *Stephensen E., Adolfsson-Erici M., Hulander M., Parkkonen J., Forlin L.* // Aquatic Toxicology. 2005. V. 75. № 2. P. 136.
5. *Yang H., Sun Y., Ji J., Song W., Zhu X., Yao Y., Zhang Z.* // Corros. Sci. 2008. V. 50. № 11. P. 3160.
6. *Antonopoulou M., Evgenidou E., Lambropoulou D., Konstantinou I.* // Water research. 2014. V. 53. P. 215.
7. *Fries E., Gocht T., Klasmeier J.* // J. Environ. Monit. 2011. V. 13. № 10. P. 2838.
8. *Sorahan T.* // Occup. Environ. Med. 2009. V. 66. № 4. P. 269.

9. *Ivanov V.L., Lyashkevich S.Yu.* // High Energy Chemistry. 2018. V. 52. № 6. P. 451.

10. *Иванов В.Л., Артюхин А.Б.* // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 5. С. 372.

11. Экспериментальные методы химии высоких энергий. Под общ. ред. Мельникова М.Я., М.: Изд-во МГУ, 2009. 824 с.

12. *Коробов В.Е., Чибисов А.К.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. Вып. 1. С. 43.

13. *Gorner H.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 371.

14. *Kraljic I., Lindqvist L.* // Photochemistry and Photobiology. 1974. V. 20. P. 351.

15. *Neckers D.C., Valdes-Aguilera O.M.* // Advances in Photochemistry. 1933. V. 18. P. 315.

16. *Milosavljevic B.H., LaVerne J.A.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 165.

17. *Yu X.-Y., Barker J.R.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 1325.

18. *Schwarz H.A., Bielski B.H.J.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1445.

19. *Behar D., Bevan P.L.T., Scholes G.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 11. P. 1537.