

УДК 541.144.8 : 547.61

И. ШЕВЧУК

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИАРЕНОВ ПРИ ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ

(Представил М. Губергриц)

Облучение растворов полиаренов (ПА) в присутствии кислорода сопровождается генерированием синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$), который может взаимодействовать с растворенными молекулами и обуславливать их окисление. Такой механизм характерен для фотоокисления (ФО) аценов, например для производных антрацена. Однако взаимодействием с $^1\text{O}_2$ трудно, а ряде случаев и невозможно, объяснить механизм фотоиницированного окисления многих других ПА, отличных по строению от аценов. В данном сообщении предпринята попытка выявить наиболее общие закономерности фотоокисления, свойственные широкому классу ПА.

Методика эксперимента

Для облучения растворов использовали монохроматическое УФ-излучение, выделенное с помощью интерференционных светофильтров из спектра излучения лампы ДКсШ-1000. Фотохимическое окисление ряда модельных ПА проводили в присутствии кислорода воздуха при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании раствора. В качестве растворителей использовали воду и 95%-ный этанол, причем для растворов в воде концентрация ПА не превышала предельной величины их истинной растворимости. Концентрацию арена в растворе обычно определяли спектрофотометрическим методом и только для бенз(а)пирена в воде — после его экстракции бензолом — с измерением флуоресценции методом Шпольского при 77 К в матрице *n*-октана и при использовании бенз(*g,h,i*)перилена в качестве внутреннего стандарта. Для измерения интенсивности УФ-облучения использовали ферриоксалатную актинометрическую систему. Квантовый выход ФО вычисляли по числу молекул ПА, подвергшихся ФО-деградации, отнесенному к количеству поглощенных углеводородом квантов света, на основе соответствующих кинетических зависимостей.

Результаты

Согласно [1], взаимодействие с $^1\text{O}_2$ для ряда ПА пиреновой структуры в полярных растворителях не может нести ответственности за их ФО. Это позволяет предположить, что наиболее вероятным путем окисления ПА пиреновой структуры является одноэлектронное окисление ПА в возбужденном состоянии. Для проверки этого предположения нами был поставлен эксперимент по ФО ряда аренов различной структуры в этаноле, как модельной органической жидкости, неплохо растворяющей ароматические углеводороды, и в воде, представляющей особый интерес

как природный растворитель в аспекте проблем охраны окружающей среды.

Как видно из сопоставления квантовых выходов ФО арен в использованных двух растворителях (табл. 1 и 2), эффективность процесса в воде для многих арен оказывается более высокой, чем в этаноле. В [1] было показано, что скорость ФО бенз(а)пирена резко растет с увеличением доли воды в смеси этанол—вода. Это явление можно, очевидно, объяснить значительно повышенной диэлектрической проницаемостью воды (80) в сравнении с показателем для 95%-ного этанола (24,6); повышение же диэлектрической проницаемости среды увеличивает вероятность протекания процесса переноса электрона, а тем самым и эффективность ФО. Проявление такой особенности воды как растворителя в известной степени подтверждает справедливость выдвинутого предположения.

Таблица 1

Квантовые выходы (Ф) фотоокисления арен в 95%-ном этаноле

Номер	Арен	Длина волны облучения, нм	Концентрация, М/л	Ф, молек./квант
1	Бензол	256	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$0,035 \pm 0,010$
2	Нафталин	280	$0,925 \cdot 10^{-4}$	$(5,55 \pm 0,58) \cdot 10^{-4}$
3	Фенантрен	280	$0,98 \cdot 10^{-4}$	$(6,61 \pm 0,40) \cdot 10^{-4}$
4	Хризен	280	$0,934 \cdot 10^{-4}$	$(1,96 \pm 0,33) \cdot 10^{-4}$
5	Антрацен	280	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$(1,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
6	Бенз(а)антрацен	313	$0,87 \cdot 10^{-4}$	$(6,08 \pm 0,51) \cdot 10^{-4}$
7	7,12-Диметил-бенз(а)антрацен	365	$0,90 \cdot 10^{-4}$	$0,0237 \pm 0,0012$
8	Бенз(а)пирен	365	$0,81 \cdot 10^{-4}$	$(9,15 \pm 0,47) \cdot 10^{-5}$
9	Бенз(е)пирен	313	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$(1,44 \pm 0,16) \cdot 10^{-4}$
10	Перилен	405	$0,92 \cdot 10^{-4}$	$(2,85 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$
11	Пирен	313	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$(2,54 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$
12	Коронен	313	$0,76 \cdot 10^{-4}$	$(6,07 \pm 0,33) \cdot 10^{-5}$

Таблица 2

Квантовые выходы фотоокисления арен в воде

Номер	Арен	Длина волны облучения, нм	Концентрация, М/л	Ф, молек./квант
1	Бензол	256	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$0,390 \pm 0,036$
2	Нафталин	313	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$0,060 \pm 0,006$
3	Фенантрен	313	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$0,0312 \pm 0,0036$
4	Бенз(а)пирен	365	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$(2,04 \pm 0,38) \cdot 10^{-3}$
5	Бенз(а)пирен *	366	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
6	Антрацен	365	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$(3,11 \pm 0,60) \cdot 10^{-3}$
7	Бенз(а)антрацен *	366	$8,6 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
8	7,12-Диметил-бенз(а)антрацен	313	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$0,184 \pm 0,002$
9	Пирен	313	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$(3,98 \pm 0,38) \cdot 10^{-4}$

* Данные из [2].

Энергия стабилизации (ΔE) переходного состояния в реакции между ареном и синглетным кислородом и потенциалы одноэлектронного окисления арена в возбужденных состояниях

Арен	$E_{\text{взмо.}}$ β-ед.	C_a	C_b	ΔE , β-ед.	$E_{ox} - E_T$, эВ	$E_{ox} - E_s$, эВ
Бензол	1,000	-0,577 (1)	0,577 (4)	0,133	-1,350	-2,379
Нафталин	0,618	-0,425 (1)	0,425 (4)	0,131	-1,086	-2,379
Фенантрен	0,605	-0,232 (1)	0,340 (4)	0,066	-1,178	-2,048
Хризен	0,520	-0,296 (1)	0,241 (4)	0,072	-1,105	-2,091
Антрацен	0,414	-0,440 (9)	0,440 (10)	0,216	-0,754	-2,156
Бенз(а) антрацен	0,452	-0,445 (7)	0,393 (12)	0,182	-0,866	-2,019
7,12-Диметил-бенз(а) антрацен	0,339	-0,459 (7)	0,429 (12)	0,264	-0,960	-2,000
Бенз(а) пирен	0,371	-0,268 (7)	0,175 (10)	0,085	-0,879	-2,135
Бенз(е) пирен	0,497	-0,084 (9)	-0,084 (12)	0,000	-1,040	-2,024
Перилен	0,347	-0,289 (1)	0,289 (12)	0,142	-0,684	-1,924
Пирен	0,445	—	—	—	-0,938	-2,173
Коронен	0,539	—	—	—	-1,131	-1,642

Обозначения. $E_{\text{взмо}}$ — энергия высшей занятой молекулярной орбитали; C_a и C_b — коэффициенты атомных орбиталей углеводородов a и b соответственно для высшей занятой молекулярной орбитали. В скобках стоит номер атома углерода по правилам IUPAC. Данные для E_T и E_s взяты из [3, 4], для E_{ox} в ацетонитриле — из [5].

Наиболее вероятным акцептором электрона в рассматриваемой фотохимической системе является растворенный молекулярный кислород в основном состоянии; участие же возбужденных состояний кислорода в этом качестве можно не учитывать из-за малого времени их жизни в указанных растворителях. Остается открытым вопрос о природе возбужденного состояния исследуемого ПА. Для ПА в разбавленных растворах, использованных в данных опытах, наиболее вероятными состояниями являются низшие возбужденное-синглетное и триплетное. Критерием выбора между этими возбужденными состояниями могла служить наилучшая корреляционная зависимость между логарифмом квантового выхода ФО аренов и их электронодонорной способностью в возбужденных состояниях, характеризующихся величиной полярографического потенциала окисления основного состояния арена (E_{ox}) за вычетом энергии возбуждения арена либо в триплетное (E_T), либо в возбужденно-синглетное (E_s) состояние (см. табл. 3). В корреляцию не были включены линейные ацены, в данном случае производные антрацена, которые легко окисляются по реакции с 1O_2 .

Из анализа корреляционных уравнений (1) и (2), описывающих ФО в воде аренов 1—5 и 9 (табл. 2), вытекает, что наиболее вероятным состоянием, ответственным за перенос электрона, следует считать триплетное, поскольку вклад переменной ($E_{ox} - E_T$) в регрессию более значителен ($\alpha = 0,008$), чем переменной ($E_{ox} - E_s$) ($\alpha = 0,27$):

$$\ln \Phi = - (19,2 \pm 3,0) - (13,7 \pm 2,8) \cdot (E_{ox} - E_T), \quad (1)$$

$$r = 0,924, s = 1,199, n = 6;$$

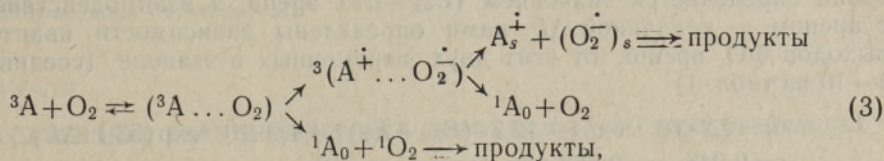
$$\ln (\Phi/t_f) = - (38,2 \pm 22,8) - (13,1 \pm 10,3) \cdot (E_{ox} - E_s), \quad (2)$$

$$r = 0,537, s = 3,197, n = 6.$$

В уравнении (2) учитывается также время жизни флуоресцентного состояния ПА (t_f) — 31, 49, 63, 105 и 475 нс для бензола, бенз(а)пирена,

фенантрена, нафталина и пирена [6] соответственно, так как с реакцией одноэлектронного окисления возбужденно-синглетного состояния конкурирует весьма эффективная для этих аренов флуоресценция.

Таким образом, лимитирующей стадией ФО аренов, медленно реагирующих с $^1\text{O}_2$, можно считать образование катион-радикала арена в результате переноса электрона с триплета углеводорода на кислород. В общем же случае ФО аренов в разбавленных растворах можно представить схемой:

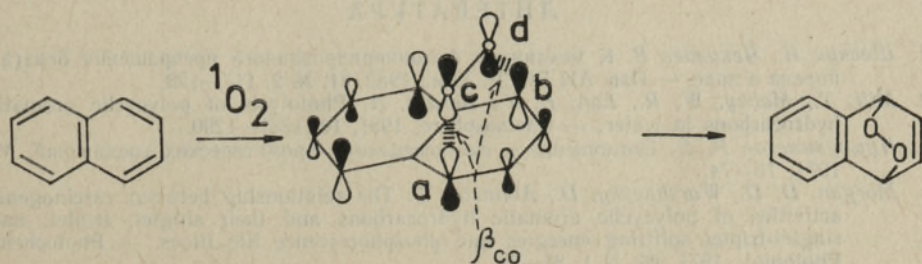


где ${}^3\text{A}$ — молекула арена в триплетном состоянии, $({}^3\text{A} \dots \text{O}_2)$ — комплекс столкновения, ${}^3(\text{A}^{\dot{+}} \dots \text{O}_2^{\dot{-}})_s$ — сольватно-разделенная ион-радикальная пара, $\text{A}_s^{\dot{+}}$ и $(\text{O}_2^{\dot{-}})_s$ — сольватированные катион- и анион-радикалы арена и кислорода соответственно.

Как следует из предложенной схемы, ФО аренов протекает по двум параллельным путям: в результате одноэлектронного окисления триплетного состояния ПА и в результате взаимодействия молекул с $^1\text{O}_2$. Очевидно, что учет обеих стадий позволит лучше описывать реакционную способность широкого ряда ПА в суммарном процессе фотоокислительной деградации, чем каждая из них в отдельности. Однако величины констант скоростей взаимодействия ПА с $^1\text{O}_2$ достоверно известны только для соединений антраценового ряда, а их экспериментальное определение, в частности для соединений пиренового ряда, оказалось недостаточно надежным [1]. Поэтому реакционная способность ПА в случае $(4\text{П} + 2\text{П})$ -циклоприсоединения $^1\text{O}_2$ была оценена нами исходя из теоретических соображений. Относительной мерой энергии активации этой реакции может служить величина энергии стабилизации активированного комплекса, которая определяется межмолекулярной энергией возмущения и которую можно оценить полуэмпирическим расчетом, например известным методом Хюккеля. Согласно теоретической модели [7], величина энергии возмущения второго порядка (ΔE) реакции, контролируемой обменным взаимодействием $(4\text{П} + 2\text{П})$, при перекрывании между терминальными P -орбиталями атомов a, b углеводорода и атомов c, d диенофильного $^1\text{O}_2$ в состоянии ${}^1\Delta_g$ (см. рисунок), определяется выражением

$$\Delta E = E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}} + \sqrt{(E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}})^2 + 4(C_a/\sqrt{2} - C_b/\sqrt{2})^2 \beta_{\text{CO}}^2}, \quad (4)$$

где $E_{\text{НСМО}}$ — энергия низшей свободной молекулярной орбитали, β_{CO} — резонансный интеграл для пары углерод—кислород (остальные обозначения приведены в табл. 3); принимается, что $E_{\text{НСМО}} = 0,22\beta$, $\beta_{\text{CO}} = -0,29\beta$ [7].



Значения $E_{\text{взм}}$, C_a и C_b были вычислены в приближении ЛКАО—МО согласно теории Хюккеля с использованием в случае CH_3 -заместителя вспомогательного индуктивного параметра $-0,3\beta$ [8]. Рассчитанные значения величин ΔE , характеризующие способность $^1\text{O}_2$ к циклоприсоединению в наиболее реакционноспособных положениях аренов, приведены в табл. 3.

Исходя из предложенной схемы (3) фотоиницированного окисления и соображения, что выход ион-радикалов в процессе фотопереноса электрона определяется значением $(E_{\text{ox}} - E_T)$ арена, а взаимодействие $^1\text{O}_2$ с ареном — величиной ΔE , нами определены зависимости квантовых выходов ФО аренов от этих двух переменных в этаноле (соединения 1—10 из табл. 1):

$$\Phi = 4,2 \cdot 10^{-10} \exp(-12,7 \cdot (E_{\text{ox}} - E_T)) + 1,9 \cdot 10^{-8} \exp(53,1 \cdot \Delta E), \quad (5)$$

$$r = 0,948, s = 0,882 \text{ нат. лог. ед., } n = 10;$$

и в воде (соединения 1—8 из табл. 2):

$$\Phi = 6,1 \cdot 10^{-8} \exp(-11,7 \cdot (E_{\text{ox}} - E_T)) + 5,9 \cdot 10^{-11} \exp(82,5 \cdot \Delta E), \quad (6)$$

$$r = 0,948, s = 0,941 \text{ нат. лог. ед., } n = 8.$$

Надо заметить, что в описанных выше корреляционных зависимостях мы не учитывали квантовый выход триплетного состояния ПА, так как его значение для многих ПА при комнатной температуре и при наличии в растворе кислорода приближается к единице [9].

Полученные на основе уравнений (5) и (6) данные достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями квантовых выходов ФО аренов. Это обстоятельство дает основание подчеркнуть настоящую необходимость учета обоих, параллельно протекающих процессов взаимодействия углеводорода с $^1\text{O}_2$ и одноэлектронного окисления триплетного состояния арена в изученном процессе и позволяет предсказать реакционную способность ПА в этаноле и воде, т. е. позволяет приблизиться к созданию модели фотоиницированной деградации ПА в окружающей среде.

В заключение укажем, что вклад каждой из указанных важнейших составляющих в суммарную величину реакционной способности ПА в процессе их фотохимического окисления в конечном счете определяется специфическими особенностями их молекулярной структуры. В тех случаях, когда строение молекулы не позволяет ей эффективно реагировать с $^1\text{O}_2$, от реакции межмолекулярного переноса электрона с триплета углеводорода на кислород зависит весь путь фотохимического окисления.

Автор выражает благодарность М. Губергрицу за помощь и ценные советы в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевчук И., Чекулаев В. К механизму фотоиницированного превращения бенз(а)-пирена в воде. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 2, 117—123.
2. Mill, T., Mabey, W. R., Lan, B. Y., Baraze, A. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. — Chemosphere, 1981, 10, 1281—1290.
3. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М., 1971, 70—74.
4. Morgan, D. D., Warshawsky, D., Atkinson, T. The relationship between carcinogenic activities of polycyclic aromatic hydrocarbons and their singlet, triplet, and singlet-triplet splitting energies and phosphorescence life times. — Photochem. Photobiol., 1977, 25, N 1, 31—38.

5. *Pysh, E. S., Yang, N. C.* Polarographic oxidation potentials of aromatic compounds. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, N 14, 2124—2130.
6. *Birks, J. B.* Photophysics of Aromatic Molecules. London, 1970, 126.
7. *Heuvel, C. J. M., Verhoeven, J. W. P., Boer, T. J.* A frontier orbital description of the reaction of singlet oxygen with simple aromatic system. — *Rec. trav. chim.*, 1980, **99**, N 9, 280—284.
8. *Стрейтвизер Э.* Теория молекулярных орбиталей для химиков-органиков. М., 1965.
9. *Birks, J. B.* Organic Molecular Photophysics, 2. London—New York—Sydney, 1975, 118.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/X 1985

I. SEVTSUK

POLUAREENIDE REAKTSIOONIVOIME FOTOKEEMILISEL OKSUDEERIMISEL

Töös on määratud rea polüareenide fotooksüdatsiooni kvantsaagised vee ja etanooli lahustes. Saadud andmete interpreteerimiseks on välja pakutud mehhanism, mis koosneb kahest paralleelselt kulgevast reaktsioonist: polüareeni triplettoleku üheelektroniline oksüdatsioon ja süsivesiniku ühinemisreaktsioon singletse hapnikuga. Mõlema protsessi osakaal polüareeni fotooksüdatsioonis sõltub suuresti molekuli struktuurist.

I. SHEVCHUK

REACTIVITY OF POLYARENES IN THE PHOTOOXIDATION

The author presents a report on the photooxidation quantum yield of a number of polyarenes in water and in ethanol solvents. The mechanism of photooxidation may occur in two parallel ways: one-electron oxidation triplet state of polyarenes and reaction singlet oxygen with hydrocarbons.