

На правах рукописи

Соколова Татьяна Владимировна

**Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства
некоторых метилфенолов и дигидрохинолинов в разных средах**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск 2006

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета и в лаборатории фотофизики и фотохимии молекул физического факультета Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Томский государственный университет»

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук
Чайковская Ольга Николаевна

Официальные оппоненты

доктор химических наук
Полешук Олег Хемович
кандидат химических наук
Захаренко Валерий Семенович

Ведущая организация Научно-исследовательский институт физической и органической химии при Ростовском государственном университете

Защита состоится « ____ » _____ 2006 г. в 14.00 час. в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, факс: (3822) 52-98-95.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 32.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор химических наук _____

Водянкина О. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Фотохимическая активация – эффективный способ воздействия на вещество, позволяющее решать не только фундаментальные, но и различные практические задачи. Изучение фотохимического разложения органических веществ вызывает все больший интерес исследователей. Это обусловлено двумя факторами. Во-первых, результаты таких исследований важны для дальнейшего развития представлений о взаимодействии электромагнитного излучения с веществом и о механизме последующих химических превращений не только в основном, но и в возбужденных электронных состояниях. Во-вторых, такие результаты составляют основу для выработки подходов к управлению фотохимическими реакциями и их интенсификации.

Сложность фотопревращений, происходящих под действием ультрафиолетового (УФ) излучения, в среде с загрязняющими примесями, приводит к настоящей необходимости фундаментальных фотохимических исследований. К наиболее распространенным загрязнителям окружающей среды во всем мире относятся летучие низкомолекулярные фенолы, например, метилфенолы, ксиленолы, тимол и др. Известно, что фотолиз органических молекул в жидких средах зависит от различных добавок и рН среды. Для хлорфенола установлено, что его ионные формы принимают участие в фотопревращениях в качестве промежуточных продуктов. Многоядерные ароматические молекулы, например, дигидрохинолины способны образовывать водородные связи с водой и спиртами, кроме того, могут так же, как фенолы, проявлять кислотные свойства и выступать в качестве доноров протонов. Следовательно, можно ожидать сильного влияния среды на реакцию фотолиза.

К сожалению, в мировой литературе отсутствуют данные о влиянии длины волны возбуждающего света на фотопроцессы в органических экотоксикантах. Не исследованы эффекты замещения в первичной и последующих стадиях фотохимических процессов. Практически нет работ по фундаментальному исследованию фотопроцессов, происходящих в экотоксикантах при использовании новых перспективных источников возбуждения – эксиламп. Для эксиламп характерна высокая эффективность преобразования введенной в газовую среду энергии в ультрафиолетовое излучение, причем более 80% от общей мощности

излучения эксилампы сосредоточено в относительно узкой (несколько нм на полувысоте) спектральной полосе соответствующей молекулы, что позволяет селективно возбуждать фотодиссоционное состояние.

Исследование элементарных темновых и фотохимических процессов, происходящих с участием этих соединений, и влияния на них среды является весьма актуальным с точки зрения фундаментальных фотохимических исследований.

Целью работы является установление зависимости эффективности и направления реакций фотолиза метилфенолов и дигидрохинолинов от структуры изучаемых соединений и природы среды, а также влияния на эти процессы длины волны возбуждающего света.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- 1) исследовать спектрально-люминесцентные свойства нейтральных и ионных форм **2-метилфенола** и **4-метилфенола (2-МФ и 4-МФ)** и **2-амино-4-метилфенола (2-А-4-МФ)** и их изменение в мицеллярных средах;
- 2) определить константы кислотно-основного равновесия (pK_a) **метилфенолов (МФ)** в основном состоянии и их изменение при возбуждении;
- 3) изучить изменение спектрально-люминесцентных свойств **МФ** в средах с различным значением рН при облучении светом различных источников – ртутной лампой и эксилампами;
- 4) исследовать спектрально-люминесцентные свойства **6-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (6-ОН-ДГХ)** и **8-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (8-ОН-ДГХ)** в протонных и апротонных растворителях и их изменение при облучении ртутной лампой, определить состав продуктов и механизм фотолиза;
- 5) исследовать спектральные и кинетические характеристики промежуточных интермедиатов, генерируемых при фотолизе **дигидрохинолинов (ДГХ)** в различных средах.

Научная новизна работы. Получены спектрально-люминесцентные характеристики для катионных и анионных форм **2-МФ, 4-МФ** и **2-А-4-МФ**, что позволило определить значения pK_a в возбужденном состоянии.

Впервые получены флуоресцентные характеристики растворов **МФ** до и

после облучения эксилампами и лазерами. Показано, что эффективность фотолиза **МФ** зависит не только от рН раствора, но и от длины волны возбуждающего излучения и положения заместителя в кольце. Эффективность разложения **МФ** в нейтральной среде выше под действием УФ-излучения КгСl-лампы ($\lambda_{\text{изл}} = 222 \text{ нм}$).

Проведено исследование фотохимических процессов, происходящих с участием гидроксизамещенных **ДГХ**, которое включает в себя выделение и анализ стабильных конечных продуктов. Установлено, что в метиловом спирте основным процессом как для **6-ОН-ДГХ**, так и для **8-ОН-ДГХ** является фотоиндуцированное присоединение молекулы растворителя к двойной связи **ДГХ**. Присоединение молекулы воды к двойной связи при облучении наблюдается лишь в случае **8-ОН-ДГХ**. Константы скорости реакций промежуточных частиц существенно зависят от положения гидроксигруппы в ароматическом кольце и увеличиваются практически на порядок при переходе от **6-ОН-ДГХ** к **8-ОН-ДГХ**.

Практическая ценность диссертации заключается в том, что результаты работы могут быть использованы при оценке вклада фотохимических процессов в циклы превращений органических соединений в огромных объемах природных и сточных вод. Полученные результаты позволят усовершенствовать физико-химические методы очистки городских и промышленных сточных вод, повысить выходы целевых продуктов превращения фенола и снизить выходы побочных. В настоящей работе обнаружена зависимость направления фотохимической реакции от длины волны возбуждающего света и кислотности среды. Предложено использовать КгСl лампу для фоторазложения **метилфенолов** в нейтральной среде, при уменьшении или увеличении рН – ХеВг лампу. Для высокомолекулярных фенолов (**ДГХ**) найдены условия фотоиндуцированного присоединения воды и метанола при использовании широкополосного источника излучения. Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских и учебных организациях, занимающихся исследованиями фоторазложения органических соединений, в т.ч. в Институте водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск.

Защищаемые положения:

- 1) Как протонодонорные, так и протоноакцепторные свойства **2-метилфенола** увеличиваются при возбуждении по сравнению с **4-метилфенолом**. Различие

образования катионной формы **2-метилфенола** и **4-метилфенола** связано с инверсией электронных уровней в схеме электронно-возбужденных состояний.

- 2) Эффективность разложения метилфенолов в нейтральной среде выше при возбуждении в S_3 состояние молекул (под действием УФ-излучения КгС1 лампы). Замещение в молекуле **4-метилфенола** атома водорода в *орто*-положении NH_2 -группой приводит к увеличению эффективности фоторазложения, которая возрастает в ряду: **2-метилфенол** < **4-метилфенол** < **2-амино-4-метилфенол**.
- 3) Механизм фотоиндуцированного присоединения молекул воды или спирта к гидроксизамещенным **дигидрохинолинам** заключается в присоединении молекулы этого растворителя к двойной связи ДГХ.

Работа выполнялась в рамках Гранта Минобразования РФ № 49 в области охраны окружающей среды и экологии человека; Грантов Минобразования РФ № Е 00-12.0-235 и № Е 02-12.2-63; Гранта АН РФ (грант № 407 VI конкурса грантов молодых ученых), программы Минобразования «Научные исследования высшей школы по экологии и рациональному природопользованию»; Гранта для аспирантов Федерального агентства по образованию № А04-2.11-769; ведомственной программы Федерального агентства по образованию «Развитие научного потенциала Высшей школы» по разделу 3.3, проект № 34100 и Гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 06-08-01380.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на II, III Международном симпозиуме «Контроль и реабилитация окружающей среды (Томск, 2000, 2002), III, VI школе-семинаре молодых ученых «Современные проблемы физики и технологии» (Томск, 2002, 2005), Российской молодежной научно-практической конференции «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2003), X, XI Международном симпозиуме «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» (Томск, 2003, 2004), VI Международной конференции «Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул» (Томск, 2003), VIII Международной конференции «Методы и приложения флуоресценции: спектроскопия, получение оптических изображений и зонды» (Прага, 2003),

Международной конференции «Современные проблемы физики и высокие технологии» (Томск, 2003), II Международной конференции «Окружающая среда и экология Сибири, Дальнего Востока и Арктики» (Томск, 2003), VI Международной конференции «Химические реакторы» (Берлин, 2003), XV Международной конференции «Фотохимические превращения и накопления солнечной энергии» (Париж, 2004), 2 Всероссийской конференция «Прикладные аспекты химии высоких энергий» (Москва, 2004), VII Русско-китайском симпозиуме «Лазерная физика и лазерные технологии» (Томск, 2004), VIII молодежной научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005), Международном симпозиуме по активным интермедиатам и необычным молекулам (Эдинбург, 2005).

Публикации. Результаты исследований по диссертационной работе опубликованы в 13 работах. Из них 6 статей в рецензируемых журналах, а также материалы конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 160 страницах, содержит 17 таблиц и 34 рисунка. Список цитируемой литературы включает в себя 171 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы цели и задачи работы, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава является критическим обзором литературы по проблемам, непосредственно относящимся к теме диссертации, и состоит из 5 разделов, в которых рассмотрены общая схема фотофизических процессов в органических молекулах, влияние межмолекулярных взаимодействий на спектральные свойства органических молекул, влияние растворителя на спектрально-люминесцентные свойства молекул, использование в качестве смешанного растворителя мицеллярных систем, а также типы фотохимических реакций.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования. Спектрально-люминесцентные свойства нейтральных и ионных форм **МФ** и нейтральных форм гидроксизамещенных **ДГХ** исследованы методами электронной

спектроскопии. Для интерпретации указанных свойств **МФ** были использованы также квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) со спектроскопической параметризацией¹. Метод позволяет рассчитать спектр, характеристики электронных полос, константы скоростей фотофизических процессов, распределение электронной плотности и изменение ее в возбужденном состоянии. Для учета особенностей неравномерного распределения электронной плотности в молекуле использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП).

В качестве источников ультрафиолетового излучения для фотолиза **МФ** были использованы стандартная ртутная лампа высокого давления ДРТ 240 (спектральный интервал 240-600 нм), KrCl-лазер ($\lambda_{\text{изл}} = 222$ нм), XeCl-лазер ($\lambda_{\text{изл}} = 308$ нм) и 4-я гармоника Nd:YAG лазера ($\lambda_{\text{изл}} = 266$ нм), а также эксилампы на рабочих молекулах KrCl* ($\lambda_{\text{изл}} = 222$ нм), XeBr* ($\lambda_{\text{изл}} = 283$ нм) и XeCl* ($\lambda_{\text{изл}} = 308$ нм). Протекание реакций фотолиза **МФ** и **ДГХ** контролировали спектрофотометрически. Стационарный фотолиз **ДГХ** проводили при облучении светом ртутной лампы ДРШ-1000. Спектры поглощения и кинетику образования и гибели промежуточных частиц, образующихся при фотолизе **ДГХ**, измеряли на установке импульсного фотолиза с временным разрешением 10 мкс. Фотолизаты **ДГХ** анализировали методом ЯМР ¹H на спектрометре Bruker WM-250² в DMSO-d₆ или CDCl₃. Частота спектрометра 250 МГц, развертка по частоте, спектры снимали с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Эффективность фоторазложения **МФ** оценивалась фотометрическим методом³. Продукты фотолиза **МФ** после экстракции хлороформом исследовались хромато-масс-спектрометрическим методом⁴ на хромато-масс-спектрометре «Nermag R-10-10C».

¹ Метод разработан в отделе фотоники молекул Сибирского физико-технического института при Томском госуниверситете д. ф.-м. н., проф. В. Я. Артюховым.

² Анализ ЯМР ¹H проводила ст.н.с. Левина И. И., группа ЯМР Института биохимической физики (ИБХФ) РАН, г. Москва.

³ Фотометрический анализ проводила Шелковникова Т. М., гидрохимическая лаборатория ОАО «Томскмониторинг», г. Томск.

⁴ Хромато-масс-спектрометрический анализ проводил Кадычагов П. Б., Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Третья глава содержит результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств нейтральных и ионных форм **2-МФ**, **4-МФ** и **2-А-4-МФ** в водной и водно-мицеллярной среде. Был использован набор ПАВ различной природы: анионный – додецилсульфат натрия (ДДСН), катионный – N-цетил-триметил аммония бромид (ЦТАБ) и неионный – полиоксиэтиленизооктилфенол (третон X 100, «Loba Chemie») выше критической концентрации мицеллообразования.

Также были исследованы спектральные характеристики гидроксизамещенных **ДГХ** в растворителях, обладающих различными протондонорными свойствами: дистиллированная вода, метиловый спирт (MeOH), изопропиловый спирт (PrOH) и гексан.

При добавлении H_2SO_4 ($-H_0 = 0.02 \div 8.92$) или $NaOH$ ($pH = 7.54 \div 13.45$) в водные растворы **МФ** наблюдаются обратимые изменения в спектрах поглощения и флуоресценции, отнесенные к образованию катионных или анионных форм (рис. 1).

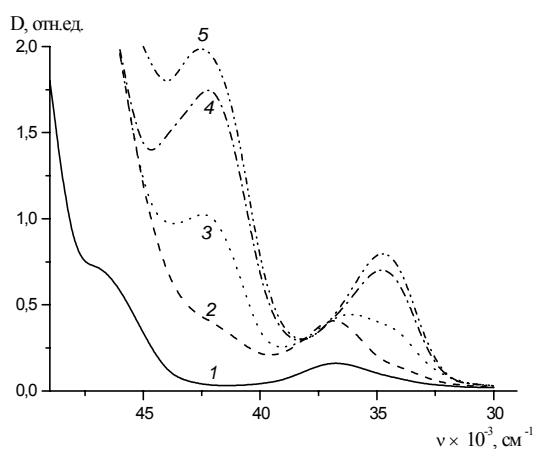


Рис. 1. Спектр поглощения 2-метилфенола $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в воде с добавкой $NaOH$ при pH: 1 – 7.08; 2 – 9.35; 3 – 10.45; 4 – 11.45; 5 – 13.45.

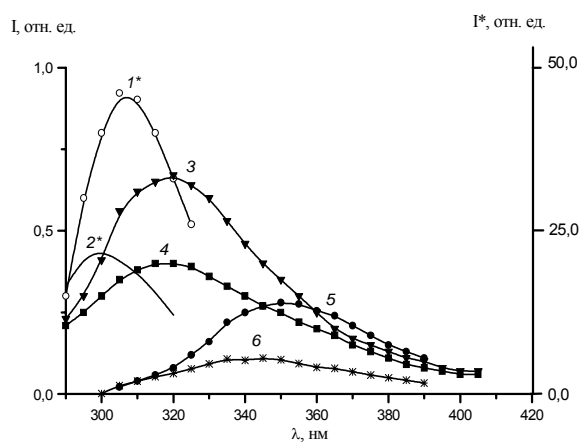
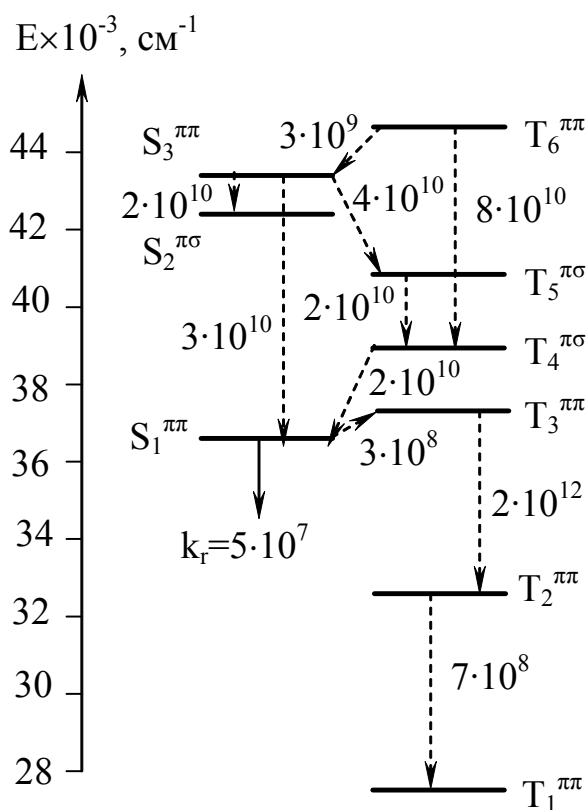


Рис. 2. Спектр флуоресценции (длина волны возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм (1-4), $\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм (5, 6)) 4-метилфенола $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1, 3, 5) и 2-метилфенола $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2, 4, 6) при pH: 1*, 2* – 7.08; 3, 4 – $-H_0 = 3.32$ (с добавкой H_2SO_4); 5, 6 – 11.45 (с добавкой $NaOH$).

Ионные формы **МФ** обладают низкой флуоресцирующей способностью (рис. 2). На рис. 3 представлена рассчитанная нами энергетическая схема электронно-

возбужденных состояний **4-МФ**, где указаны наиболее вероятные процессы и их константы скорости (с^{-1}). Из результатов квантово-химического расчета следует, что эффективности процесса интеркомбинационной конверсии в ионных формах **МФ** выше на два порядка по сравнению с нейтральными формами. Квантовый выход флуоресценции нейтральных и ионных форм **2-А-4-МФ** в воде $\leq 10^{-3}$. В табл. 1 приведены значения pK_a кислотности, характеризующей эффективность отрыва

Рис. 3. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний 4-метилфенола.



протона от ОН-группы, и основности, определяющей вероятность присоединения протона к молекуле. Первый процесс осуществляется при значении $pH = 7.75$, второй – при $-H_0 = 2.41$. Как следует из таблицы, по своей протонодонорной способности молекула **2-МФ** в основном состоянии (S_0) немного выше, чем **4-МФ**. При возбуждении эта тенденция сохраняется.

Протоноакцепторные свойства выше у **4-МФ** в основном состоянии. При

возбуждении вероятность присоединения протона выше у **2-МФ**. В основном состоянии протонодонорная способность **2-А-4-МФ** выше, чем **2-МФ** или **4-МФ**.

Согласно данным квантово-химического расчета, введение метильного заместителя в молекулу фенола в основном состоянии оставляет наиболее вероятное место протонирования молекул **2-МФ** и **4-МФ** – атом кислорода ОН-группы. Этот механизм не меняется при возбуждении в S_1 состояние, несмотря на небольшое увеличение электронной плотности около атомов углерода фенильного кольца. У молекулы **2-А-4-МФ** механизм образования протонированной формы меняется. В основном состоянии наиболее вероятным местом протонирования будут атомы азота NH_2 -группы и кислорода ОН-группы. При возбуждении в S_1

протоноакцепторная способность атомов азота и кислорода резко уменьшается и электронная плотность сосредотачивается над атомами углерода ароматического кольца молекулы. Следовательно, в возбужденном состоянии S_1 увеличивается вероятность возникновения протонированной формы **2-А-4-МФ** по атомам углерода фенильного кольца. Таким образом, в молекуле **2-А-4-МФ** происходит делокализация электронной плотности и, как следствие, снижение протоноакцепторной способности **2-А-4-МФ**, что и подтверждается экспериментальными данными (табл. 1).

Таблица 1.

Константы кислотности 2-, 4-метилфенола и 2-амино-4-метилфенола в различных электронных состояниях в водных растворах

кислота	сопряженное основание	pK_a	pK_a^*
4-МФ	анион 4-МФ	10.5	6.1
катион 4-МФ	4-МФ	-4.4	1.3
2-МФ	анион 2-МФ	10.3	5.3
катион 2-МФ	2-МФ	-4.1	0.4
2-А-4-МФ	анион 2-А-4-МФ	9.4	1.6
катион 2-А-4-МФ	2-А-4-МФ	5.9	1.9
фенол	анион фенола	9.6	4

Как отмечено во введении, **МФ** являются распространенными экотоксикантами, поэтому в работе также были исследованы спектрально-люминесцентные свойства **2-МФ** и **4-МФ** в условиях, близких к реальной ситуации: при наличии в воде других техногенных загрязнителей – ПАВ различного типа. Анализ спектров поглощения показывает, что переход в анионную форму происходит при больших добавках щелочи по сравнению с водными растворами, следовательно, в водно-мицеллярных растворах протонодонорная способность **МФ** в основном состоянии уменьшается. Низкий квантовый выход флуоресценции анионных форм **МФ** и отсутствие изобестической точки в спектрах флуоресценции не позволили нам количественно оценить кислотно-основное равновесие в возбужденном состоянии и определить значение pK_a^* реакции диссоциации в мицеллярном растворе. Для оценки кислотно-основных свойств **МФ** в различных растворах ПАВ в возбужденном состоянии была построена

зависимость Штерна-Фольмера, что отражает константы связывания реагента с мицеллами на основе измерения тушения флуоресценции. Получено, что в водно-мицеллярных растворах (ЦТАБ и ДДСН) константа тушения флуоресценции **МФ** щелочью (NaOH) на два порядка выше, чем кислотой (H₂SO₄). Исключением являются растворы с добавками неионного ПАВ, в которых константа тушения флуоресценции как в кислых, так и в щелочных средах практически одинакова. Следовательно, подавляющая часть молекул **МФ** как в основном, так и в возбужденном электронном состоянии сольбилизована мицеллами и не доступна для молекул добавок.

Влияние природы растворителя на спектральные характеристики **6-ОН-ДГХ** и **8-ОН-ДГХ** было изучено с использованием следующих растворителей: вода, метиловый (MeOH) и изопропиловый (PrⁱOH) спирты, гексан. Получено, что в спектрах поглощения при переходе от гексана к воде наблюдается гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы, который тем больше, чем выше способность растворителя выступать донором протонов. У **8-ОН-ДГХ** этот сдвиг полос поглощения более значительный, чем у **6-ОН-ДГХ**. Спектры поглощения **ДГХ** в PrⁱOH по сравнению со спектрами поглощения в MeOH несколько сдвинуты в длинноволновую область, причем у **6-ОН-ДГХ** этот сдвиг более сильный и максимум полосы поглощения находится в более длинноволновой области, чем максимум полосы поглощения в гексане, что обусловлено влиянием полярности растворителя. Полученные данные свидетельствуют о том, что гипсохромный сдвиг полосы поглощения в воде и MeOH связан с образованием водородной связи с молекулой растворителя.

Анализ спектров эмиссии и возбуждения флуоресценции для изучаемых соединений в различных растворителях показал, что характер их изменения слабо зависит от структуры **ДГХ** и определяется протонодонорной способностью растворителя (табл. 2), а именно: минимальный Стоксов сдвиг наблюдали в гексане, а максимальный в воде. При этом в воде происходят наиболее сильные изменения как полосы эмиссии, так и возбуждения. Квантовый выход флуоресценции имеет максимальное значение в PrⁱOH, а минимальное в MeOH для обоих **ДГХ**. Инверсия в величине Стоксова сдвига в случае PrⁱOH и MeOH наблюдается для **8-ОН-ДГХ**, а также уменьшение квантового выхода флуоресценции в воде. Можно полагать, что

это связано с возможностью образования внутримолекулярной водородной связи между близко расположенными фенильной группой ароматического кольца и аминной группой гетероцикла.

Таблица 2.

Максимумы эмиссии и возбуждения флуоресценции и квантовые выходы флуоресценции 6- и 8-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина в различных растворителях

вещество $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л	растворитель	эмиссия λ , нм	возбуждение λ , нм	Стоксов сдвиг E , см^{-1}	Φ_f
6-ОН-ДГХ	вода	456	345	7056	0.21
	Pr ¹ ОН	444	360	5255	0.29
	MeОН	447	360	5407	0.07
	гексан	428	364	4109	0.36
8-ОН-ДГХ	вода	442	334	7316	0.06
	Pr ¹ ОН	426	345	5512	0.17
	MeОН	422	349	4158	0.07
	гексан	405	349	3962	0.15

Таким образом установлено, что различия в спектральных характеристиках **6-ОН-ДГХ** и **8-ОН-ДГХ** в растворителях различной природы объясняются не только возможностью образования водородной связи с молекулами растворителя, но и образованием внутримолекулярной водородной связи в молекуле **8-ОН-ДГХ**.

В четвертой главе представлены результаты исследований фотолиза **2-МФ**, **4-МФ** и **2-А-4-МФ** в различных средах и при облучении разными источниками света.

При облучении как лампами, так и лазерами нейтральных водных растворов **2-МФ** и **4-МФ** в спектрах поглощения наблюдается слабое увеличение интенсивности поглощения по всему спектру, что говорит об образовании нескольких фотопродуктов. Более значительные изменения для **2-МФ** и **4-МФ** наблюдаются в спектрах флуоресценции: зафиксировано падение интенсивности основной полосы флуоресценции в области с максимумом 300-305 нм и появление новых полос, относящихся к полосе флуоресценции фотопродукта (табл. 3). Сходство фотопродуктов, полученных в разных средах при различных источниках света, свидетельствует о протекании идентичных фотохимических реакций.

Таблица 3.

Спектрально-люминесцентные свойства 2-метилфенола ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в воде после облучения

№	Раствор	рН	Источник облучения			Флуоресценция	
			тип	рабочая молекула	λ , нм	λ^1 , нм	λ^2 , нм
1	2-МФ	7.08	лампа	KrCl	222	350	-
2				KrCl	222	350 ^б	410 ^б
3				XeBr	283	350	-
4				Hg	365 ^а	350	-
5				XeCl	308	365	410
6				XeCl	308	365 ^б	410 ^б
7			лазер	KrCl	222	350	410
8				KrCl	222	350 ^б	410 ^б
9				4-я гармоника Nd:YAG	266	-	410
10	2-МФ + 10^{-2} М КОН	11.45	лампа	KrCl	222	-	410
11				XeBr	283	-	410
12				Hg	365 ^а	-	-
13	2-МФ + 1 М H ₂ SO ₄	0.25	лампа	KrCl	222	-	-
14				XeBr	283	-	410
15				Hg	365 ^а	-	-

^а одна из наиболее интенсивных линий, диапазон излучения лампы находится в области 240-600 нм

^б относится к растворам, из которых удален растворенный кислород продувкой аргоном

Спектроскопический метод определения квантового выхода фотолиза, основанный на измерении интенсивности поглощения до и после облучения в максимуме полос поглощения исследуемых молекул, является непригодным в данном случае, поскольку зафиксирован рост интенсивности поглощения в этой области. Это связано с тем, что образующиеся фотопродукты поглощают в той же области, что и исходные соединения, а это затрудняет оценку квантового выхода фотопревращений. Поэтому эффективность фотопревращений **МФ**, а также влияние на эти процессы рН среды оценивалась по падению интенсивности флуоресценции **МФ** в максимуме полос (в области с максимумом 300-305 нм) до и после облучения. Получено, что независимо от источника излучения наиболее эффективный фотораспад **МФ** осуществляется в кислой и нейтральной средах, а наименее эффективный – в щелочной (рис. 4). Это объясняется тем, что в кислой среде сольватированные электроны, возникающие при фотолизе **МФ** в воде, реагируют с протонами с образованием атомов водорода. Последние реагируют с

МФ с образованием циклогексаденилового радикала HPhOH^\bullet . В щелочной среде данный процесс невозможен, что приводит к снижению эффективности фотолиза **МФ** с ростом pH. Реакции фотолиза метилфенолов в нейтральной и щелочной средах осуществляются с участием анионных форм. Согласно литературным данным, квантовые выходы реакций образования радикала HPhOH^\bullet и анионных форм метилфенолов выше при возбуждении в вышележащие синглетные состояния, т.к. увеличивается вероятность интеркомбинационной конверсии и перехода

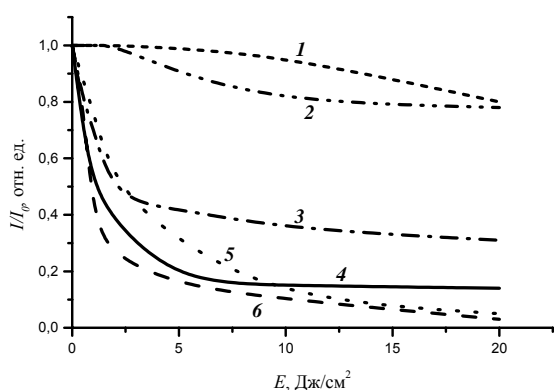


Рис. 4. Эффективность фоторазложения 2- и 4-метилфенола ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при облучении KrCl-лампой: 1, 4, 6 – 4-метилфенол; 2, 3, 5 – 2-метилфенол при pH 1, 2 – 11.45; 3, 4 – 7.08; 5, 6 – 0.25

молекулы в возбужденное триплетное состояние, которое принимает участие в реакциях фототрансформации метилфенолов.

Анализ эффективностей фоторазложения исследуемых **МФ** в нейтральной среде показал, что максимальный эффект достигается при облучении KrCl-лампой с длиной волны возбуждения 222 нм, что соответствует переходу $S_0 \rightarrow S_3$ (рис. 3). Согласно данным квантово-химического расчета, при возбуждении в S_3 состояние **МФ**

происходит наибольший перенос электронной плотности с группы OH на фенильное кольцо молекулы, что способствует образованию анионных форм. В случае **2-МФ** и **4-МФ** S_2 и S_3 состояния расположены очень близко друг к другу и имеют различную природу: $\pi\sigma^*$ и $\pi\pi^*$, благодаря чему могут смешиваться и молекула перейдет в S_2 состояние, из которого выше не только вероятность образования аниона, но и переход в триплетное состояние, из которого возможно образование радикалов. Эффективность фотопревращений метилфенолов выше при облучении УФ-светом при возбуждении в коротковолновую область связан не только с большей эффективностью заселения фотодиссоциативного состояния $S_3 \rightarrow T_D$ (или S_D) но и с меньшей энергией активации фотореакции по сравнению, например, с фенолом. Количественная оценка эффективности фотопревращений

МФ в воде после облучения светом с длиной волны возбуждения 222 нм была проведена с использованием методики определения массовой концентрации суммы летучих фенолов фотометрическим методом после отгонки паром. Для **2-А-4-МФ** получена наибольшая конверсия, она составляет 97%. Для **2-МФ** и **4-МФ** конверсия равна 27 и 96% соответственно. Идентификация продуктов фотолиза проводилась хромато-масс-спектрометрическим методом после экстракции хлороформом. Для **2-А-4-МФ** удалось определить, что продуктами фотолиза являются вещества с молекулярной массой 133 и 195. Продуктом фотолиза **2-А-4-МФ** с молекулярной массой 133 является 3-метилфенилизотиоцианат.

Таким образом, определены условия для эффективного фоторазложения **МФ** в воде при различном значении рН.

В пятой главе рассмотрен фотолиз **6-ОН-ДГХ** и **8-ОН-ДГХ** в растворителях различной природы. Анализ ЯМР ^1H конечных продуктов фотолиза **ДГХ** в гексане, свидетельствует, что первичным фотопроцессом в апротонных растворителях является стадия образования аминильных радикалов в результате гомолитического разрыва связи N–H, которые исчезают в реакции рекомбинации. В Pr^1OH квантовый выход фотолиза **ДГХ** крайне низкий, однако образование продуктов фотолиза может быть зафиксировано по изменению спектров поглощения раствора. Исследование фотолиза гидроксипроизводных **ДГХ** в воде и MeOH показало, что в этих средах аналогично другим **ДГХ** происходит присоединение растворителя к двойной связи в соответствии с правилом Марковникова с образованием соответствующих гидроксизамещенных 2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов. Однако введение гидроксигруппы в молекулу **ДГХ** оказывает влияние как на состав активных интермедиатов, так и конечных продуктов, что связано с повышенной кислотностью **ОН-группы** в возбужденном состоянии и возможностью образования внутримолекулярной водородной связи между близко расположенными аминной группой гетероцикла и фенильной группой ароматического кольца в случае **8-ОН-ДГХ**. Из спектрофотометрических данных следует, что в случае **8-ОН-ДГХ** в нейтральных MeOH и H_2O происходит практически количественное превращение исходного дигидрохинолина с образованием одного продукта присоединения по двойной связи. Фотолиз **6-ОН-ДГХ** в MeOH приводит к преимущественному образованию продукта

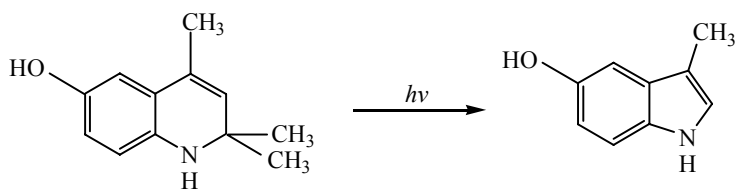


Схема 1

присоединения растворителя с небольшой примесью побочных продуктов. В воде **6-ОН-ДГХ** вступает в темновые реакции в отсутствие кислорода воздуха с образованием **3-метилиндол-5-**

ола, пятичленного гетероцикла (т. пл. 114–115 °С; масс-спектр, M/z (%): 147 (65), 146 (100), 118 (15), 117 (18); ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ м.д.: 7.78 (уш. с, 1H); 7.21 (дд, 1H, $J=8.5$, $J=0.6$ Гц), 6.99-6.96 (м, 2H), 6.78 (дд, 1H, $J=8.5$, $J=2.4$ Гц), 2.29 (д, 3H, $J=1$ Гц) получающегося в результате реакции элиминирования группы $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ группы

(схема 1). Эти реакции усиливаются под действием света, хотя и в этом случае происходит частичное присоединение растворителя по правилу Марковникова. Исследование спектрально-кинетических характеристик активных интермедиатов, образующихся при фотолизе **ДГХ**, проводили в метаноле методом импульсного фотолиза. Типичные кривые спада оптической плотности во времени на разных длинах

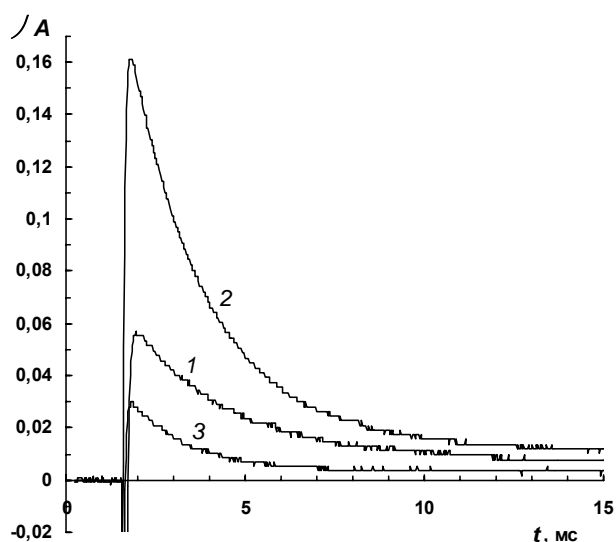


Рис. 5. Кривые спада поглощения после импульсного возбуждения молекулы **8-ОН-ДГХ** в **MeOH**. Длина волны регистрации, нм: (1) 400, (2) 520 и (3) 700.

волн, наблюдаемые после импульсного возбуждения молекулы **8-ОН-ДГХ** в метаноле представлены на рис. 5. Эти кривые хорошо аппроксимируются двухэкспоненциальным уравнением 1, где A_1 и A_2 характеризуют спектры поглощения промежуточных частиц, образующихся в результате фотолиза и гибнущих с константами скорости k_1 и k_2 , а A_3 – спектр поглощения конечного продукта.

$$\Delta A = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) + A_3 \quad (1)$$

Анализ всей совокупности кривых спада от 400 до 700 нм в соответствии с этим уравнением дал следующие значения констант скорости $k_1 = (540 \pm 50) \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = (180 \pm 20) \text{ с}^{-1}$. Полученные спектры промежуточных частиц и поглощающего в видимой области продукта фотолиза представлены на рис. 6.

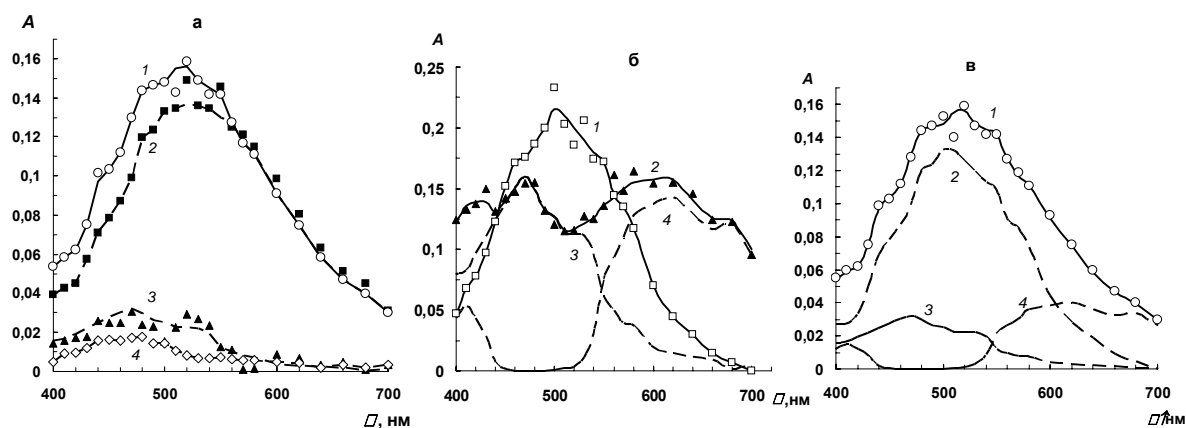


Рис. 6. Спектры поглощения, наблюдаемые при импульсном фотолизе 8-ОН-ДГХ после вспышки в метаноле (**а, в**) без добавок (1) и (**б**) в присутствии АсОН (1) и $[\text{NaOH}] = 2 \text{ ммол}\cdot\text{л}^{-1}$ (2). (**а**) Рассчитанные по уравнению (1) промежуточные спектры, гибнущие с константами скорости, с^{-1} : (2) $k_1 = 540$ и (3) $k_1 = 180$ и (4) спектр конечного продукта. (**б**) Разложение спектра в присутствии NaOH на спектры поглощения (3) фенолят-иона и (4) цвиттер-иона *о*-хинометанимина. (**в**) Разложение спектра в MeOH на спектры поглощения (2) карбокатиона, (3) фенолят-иона и (4) цвиттер-иона *о*-хинометанимина.

Промежуточные частицы, образующиеся при фотолизе 8-ОН-ДГХ, были идентифицированы на основании сопоставления спектрально-кинетических характеристик интермедиатов в нейтральных метанольных растворах и в присутствии кислоты (АсОН) и щелочи (NaOH). В обоих случаях гибель интермедиатов происходит по псевдопервому порядку с константами скорости 870 ± 50 и $90 \pm 5 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Спектр поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ нм}$ близок к спектру карбокатионов других ДГХ (2, схема 2). Спектр поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$ был отнесен к цвиттер-ионной форме хинометанимина (1), а при $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ нм}$ к фенолят-иону хинометанимина (3). Образование фенолят иона 3 происходит в нейтральной среде в результате реакции переноса протона от растворителя на атом

углерода C(3) возбужденного фенолят иона молекулы ДГХ, в щелочной среде вклад этого процесса возрастает, при этом подключается также процесс образования **3** вследствие кислотно-основного равновесия с цвиттер-ионом (K_2).

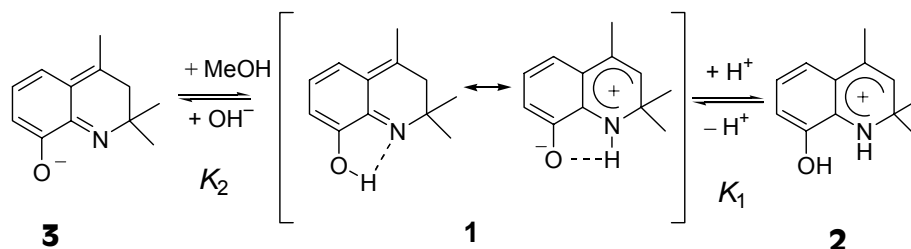
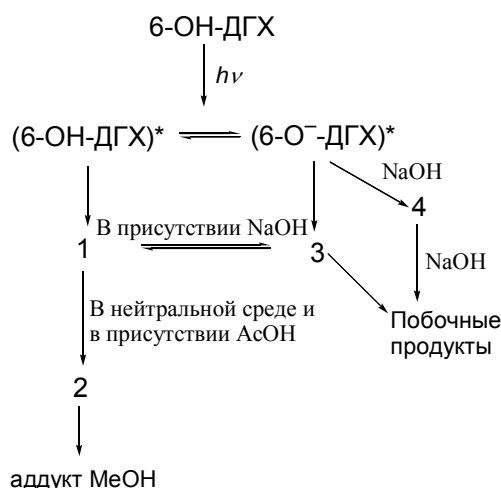
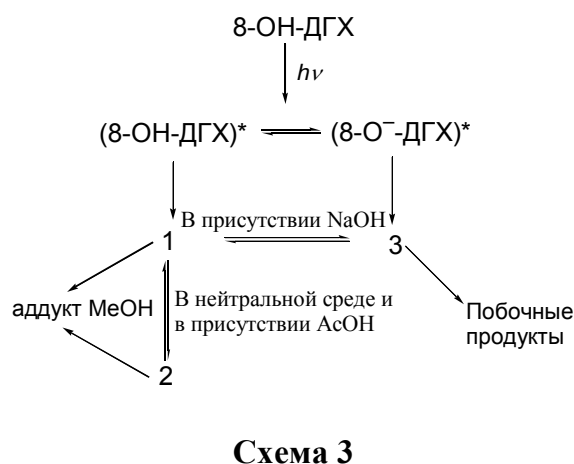


Схема 2

Наблюдаемый спектр поглощения, возникающий при импульсном фотолизе **6-ОН-ДГХ** в нейтральном растворе MeOH, принадлежит нескольким промежуточным частицам. Кинетические кривые спада поглощения на разных длинах волн от 400 до 600 нм хорошо аппроксимируются суммой трех экспонент согласно уравнению 2.

$$\Delta A = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) + A_3 \exp(-k_3 t) \quad (2)$$

Вычисленные в результате такой аппроксимации константы скорости k_1 , k_2 и k_3 равны 28 ± 2 , 78 ± 7 и $3.5 \pm 0.5 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Отнесение спектров промежуточных частиц было проведено из сопоставления результатов импульсного фотолиза в нейтральных метанольных растворах и в присутствии кислоты (AcOH) и щелочи (NaOH). Поглощение в области 430-440 нм отнесено к соответствующему *o*-хинометанимину **1**. Промежуточная частица **2** образуется из **1** и имеет спектр, характерный для карбокатиона с $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ нм}$. Частица с $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ нм}$ гибнет независимо от первых двух и была отнесена к фенолят-иону хинометанимина **3**, который, как и в случае **8-ОН-ДГХ**, образуется из возбужденного фенолят-иона ДГХ и в щелочной среде в результате кислотно-основного равновесия из хинометанимина. Процессы, происходящие при фотовозбуждении ДГХ в нейтральном метаноле и метаноле, содержащем кислоту или щелочь, представлены на схемах 3 и 4.



Схемы 3 и 4 позволяют объяснить увеличение количества побочных продуктов в водных растворах **6-ОН-ДГХ** и **8-ОН-ДГХ**, поскольку в этом случае равновесие между **1** и **3** осуществляется не только в присутствии щелочи, но и в нейтральных растворах. В отличие от **8-ОН-ДГХ** в **6-ОН-ДГХ** и образующихся при фотолизе интермедиатах невозможно образование внутримолекулярной водородной связи между ОН-группой и атомом азота, поэтому *o*-хинометанимин существует в своей канонической форме, и реакция его протонирования растворителем с образованием карбокатиона происходит достаточно медленно в мс временном диапазоне. Равновесие между **1** и **3** осуществляется в метаноле, так же как в случае **8-ОН-ДГХ**, только в присутствии щелочи. Как показали эти исследования, увеличение кислотности фенильной группы в возбужденном состоянии в случае ДГХ приводят к увеличению образования побочных продуктов.

Выводы

- 1) Установлена взаимосвязь между эффективностью, направлением реакций фотолиза сложных органических молекул на примере метилфенолов и дигидрохинолинов и характеристиками воздействующего УФ-излучения и варьированием природы среды.
- 2) Возбуждение в коротковолновую область поглощения нейтральных водных растворов **2-метилфенола**, **4-метилфенола** и **2-амино-4-метилфенола** способствует максимальному разложению данных молекул. Увеличение или

уменьшение рН среды (рН = 11.45 или рН = 0.25) вызывает изменение природы электронно-возбужденных состояний исследуемых молекул, и для их эффективного фотолиза необходимо возбуждение уже в длинноволновую область.

- 3) Установлено, что различие как спектрально-люминесцентных свойств, так и механизма фотолиза в протонных растворителях изученных дигидрохинолинов обусловлено положением ОН-группы в молекуле и возможностью образования внутримолекулярных водородных связей в случае **8-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина**. У **6-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина** механизм фотолиза определяется увеличением кислотности гидроксильной группы в возбужденном S_1 состоянии, также как у метилфенолов.
- 4) Установлено, что у **6-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина** и **8-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина** в апротонных растворителях под действием света происходит гомолитический разрыв связи **дигидрохинолина** с образованием атома водорода и соответствующих аминильных радикалов, которые гибнут в реакциях димеризации и диспропорционирования.
- 5) Введение заместителей (CH_3 , NH_2) в молекулу фенола приводит к увеличению протонодонорной способности в ряду **2-метилфенол < 4-метилфенол < 2-амино-4-метилфенола** в воде. При возбуждении **2-амино-4-метилфенол** обладает меньшей протоноакцепторной способностью вследствие делокализации электронной плотности.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Чайковская О.Н., Соколова Т.В., Соколова И.В. Спектрально-люминесцентные свойства нейтральных и ионных форм крезолов // Журн. прикл. спектр. – 2005. – Т. 72 – № 2 – С. 165-170 (6/4.8).
2. Чайковская О.Н., Базыль О.К., Соколова Т.В., Соколова И.В. Влияние комплексообразования и энергии возбуждения на спектрально-люминесцентные свойства 2-амино-4-метилфенола // Известия ВУЗов. Физика. – 2005. – № 3. – С. 71-76 (6/4.8).

3. Соколова Т.В., Некипелова Т.Д., Ходот Е.Н., Чайковская О.Н., Соколова И.В. Исследование спектрально-люминесцентных свойств 6- и 8-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолинов в различных средах // Известия ВУЗов. Физика. – 2005. – № 6. – Прилож. – С. 102-103 (2/1.6).
4. Соколова Т.В., Чайковская О.Н., Авдохина Н.М., Соколова И.В. Исследование спектрально-люминесцентных свойств нейтральной и ионных форм метилфенолов в водно-мицеллярных растворах // Известия ВУЗов. Физика. – 2005. – Т. 48 – № 11. – С. 52-59 (8/6.4).
5. Соколова Т.В., Некипелова Т.Д., Левина И.И., Ходот Е.Н., Иванов Ю.А., Соколова И.В., Чайковская О.Н. Особенности фотолиза алкилированных окси-1,2-дигидрохинолинов в воде и метаноле // Хим. выс. энергий. – 2006. – № 1. – С. 35-43 (9/7.2).
6. Соколова Т.В., Чайковская О.Н., Э.А. Соснин, Соколова И.В. Фотопревращения 2-метилфенола, 4-метилфенола и 2-амино-4-метилфенола в воде // Журн. прикл. спектр. – 2006. – Т. 73 – № 5 – С. 566-572 (7/5.6).
7. Sokolova T.V., Tchaikovskaya O.N., Sokolova I.V., Svetlichnyi V.A., Kopylova T.N. Phototransformation of cresols in water solutions with KrCl-laser excitation // Atmospheric and ocean optics. Atmospheric physics: In X Joint Internat. Symposium. Proseedings of SPIE. – 2003. – V. 5396. – P. 174-178 (5/3.5).
8. Sokolova T.V., Sokolova I.V., Sosnin E.A., Tchaikovskaya O.N. Study of cresol phototransformations in neutral and acidic medium // Atomic and Molecular Pulced Lasers: In VI Internat. Conference. Proseedings of SPIE. – 2003. –V. 5483. – P. 152-156 (6/4.5).
9. Sokolova T.V., Sokolova I.V., Sosnin E.A., Tchaikovskaya O.N. Fluorescence investigations of cresols photolysis // Methods and Applications of Fluorescence: Spectroscopy, Imaging and Probes: Book of abstracts of 8th Conf. 24-27 August 2003. – Prague. P. 252 (1/0.5).
10. Sokolova T.V., Sokolova I.V., Sosnin E.A., Tchaikovskaya O.N. Homogeneous light-induced degradation of methylphenols in the aqueous media // Chemical Reactors: Book of abstracts XVI Internat. Conf. 1-5 December 2003. – Berlin. P. 412-413 (2/1.5).

11. Sokolova T., Sokolova I., Sosnin E., Tchaikovskaya O., Vantskyavichute E. Photochemical transformation of methylphenols under different excitation // Photochemical conversion and storage of solar energy: Book of Abstracts of 15th Internat. Conf. 4-9 July, 2004. – Paris. P. W1-P-19 (1/0.8).
12. Соколова Т.В., Чайковская О.Н., Майер Г.В., Соколова И.В., Светличный В.А., Копылова Т.Н., Соснин Э.А. Влияние замещения аминогруппой на фотопревращения 4-метилфенола при различном возбуждении // Прикладные аспекты химии высоких энергий: Тез. докл. 2 Всерос. конф. 26-28 октября 2004. – Москва. С. 107-108 (2/1.6).
13. Nekipelova T.D., Sokolova T.V., Spectral and kinetic study on intermediate species generated in the photolysis of 6- and 8-OH-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinolines, Book of Abstracts, ISRIUM-2005, August 7–12, 2005 – Edinburgh, Scotland, UK. P. 63 (1/0.8).

Автор выражает благодарность научным руководителям к.ф.-м.н., доценту Чайковской О. Н. и д.ф.-м.н., проф. Соколовой И. В. за внимательное отношение и помощь в обсуждении работы, и д.х.н., вед.н.с. Некипеловой Т. Д. (ИБХФ РАН, г. Москва), под руководством которой проводились эксперименты по фотолизу дигидрохинолинов.

Отпечатано на участке оперативной полиграфии
Редакционно-издательского отдела ТГУ
Лицензия ПД № 00208 от 20 декабря 1999 г.

Заказ № _____ от « ____ » _____ 2006 г. Тираж 100 экз.