

01

Спектрально-люминесцентные свойства и фотолиз заряженных форм бисфенола А

© Е.Н. Бочарникова, О.К. Базыль, О.Н. Чайковская, Г.В. Майер

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

e-mail: bocharnikova.2010@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2020 г.

В окончательной редакции 11.12.2020 г.

Принята к публикации 29.01.2021 г.

Экспериментально и методами квантовой химии исследованы спектрально-люминесцентные свойства и фотолиз заряженных форм (катиона и аниона) бисфенола А. Расчеты и эксперимент показали, что по сравнению с нейтральной молекулой в спектрах поглощения заряженных форм новых полос поглощения в области 200–600 nm не возникает. Полярный растворитель (вода) смещает полосы спектра поглощения ионных форм в область низких энергий. При этом смещение спектра поглощения катиона незначительно, а аниона — существенно при росте интенсивности полос поглощения. Низкий квантовый выход флуоресценции ионных форм объясняется преобладанием эффективности синглет-триплетной конверсии над эффективностью радиационного канала распада флуоресцентного состояния. Низкий квантовый выход флуоресценции анионной формы обусловлен не только эффективной синглет-триплетной конверсией, но и низкой эффективностью радиационного распада флуоресцентного состояния аниона, вызванного изменением его орбитальной природы. Расчеты показали, что потенциальные кривые возбужденных состояний бисфенола А и его ионных форм имеют значительный потенциальный барьер для фотолиза. Увеличение потенциального барьера реакции в катионе снижает эффективность его фотолиза. Повышение эффективности процесса фотодиссоциации аниона бисфенола А вызвано заметным снижением потенциального барьера и увеличением перекрывания спектров поглощения аниона бисфенола А и солнечного излучения.

Ключевые слова: катион, анион, бисфенол А, спектрально-люминесцентные свойства, квантовая химия, фотолиз.

DOI: 10.21883/OS.2021.05.50879.270-20

Введение

Большинство научных сообщений по исследованию бисфенола А (ВРА) касаются его синтеза [1], получения поликарбоната из ВРА [2], его токсичности по отношению к живым организмам [3,4] и способов его утилизации [5–12]. Причем механизм фотохимической трансформации ВРА носит предположительный характер. В работе [13] авторы с помощью полуэмпирического метода РМ3 пытались найти согласие с экспериментальными данными по положению первой полосы поглощения и максимумов фотолуминесценции синтезированных красителей на основе ВРА. Полученные результаты по мнению авторов могут представлять значительный интерес для разработки технологии новых эффективных органических люминофоров для электролюминесцентных приложений. В работе [14] представлена попытка интерпретации пиков в спектре ВРА в области 400–4000 cm^{-1} с помощью теории функционала плотности (DFT) с конфигурацией $B3LYP6-311G + 3df 3pd$.

ВРА — известный эндокринный разрушитель с губительными побочными эффектами, подобными эстрогену, вызывающими нежелательные воздействия на человека и живую природу. Доступные данные о токсичности ВРА сообщают, что уровень концентрации в пресной

воде 1 $\mu\text{g/l}$ [15], однако в фильтрате свалок может достигать 17.2 $\mu\text{g/l}$. В связи с этим остается актуальным вопрос о нахождении способа эффективного удаления ВРА из сточных вод до их сброса в природные воды. В литературе чаще всего присутствуют публикации о фотодеградации ВРА под действием различных источников с помощью технологий УФ/ H_2O_2 и фотокатализа [16–19]. Однако фотокаталитическое окисление часто не приводит к снижению ВРА, и обычная биологическая очистка на очистных сооружениях не эффективна при удалении ВРА из сточных вод. В связи с этим остается актуальным дальнейшее изучение механизма фототрансформации ВРА.

Исследование влияния молекулярной структуры на реакционную способность нейтральных и ионизированных молекул представляет значительный научный и практический интерес [20–23]. Основная идея исследований спектров органических молекул основана на том, что оптические спектры определенным образом связаны с пространственным и электронным строением молекул, сочетание которых и определяет их различные свойства. Одним из способов изучения физико-химических свойств и их изменений являются спектры электронного поглощения и флуоресценции исследуемых систем. Однако в ряде случаев решение этой задачи не может

быть получено только на экспериментальной основе, а зависимость электронной структуры молекулы от ее строения может быть корректно получена только с использованием методов квантовой химии. Современные квантово-химические методы эффективно используются для изучения геометрической и электронной структур органических молекул, а также влияния этих характеристик на их реакционную способность. Целью проведенных нами исследований были пути эффективного разрушения ВРА под действием солнечного света для снижения вредного воздействия ВРА на окружающую среду и человека.

Методика исследований

Экспериментальные методы

Спектры поглощения нейтральной и заряженных форм ВРА регистрировались на спектрофотометре Cary-500 Scan UV-Vis-NIR (Varian, США) [24] в дистиллированной воде, а также в присутствии кислоты HCl и щелочи NaOH при концентрации 10^{-4} mol/l при комнатной температуре в области 200–600 nm. Все измерения проводились по стандартной методике в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 mm. Исследуемое соединение умеренно растворимо в воде (6 g вещества на 100 g воды).

Методом спектрофотометрии производных были выделены полосы, проявляющиеся лишь в виде скрытых максимумов и нечетких перегибов в спектре поглощения [25]. Определение квантового выхода флуоресценции (γ) проводили относительным методом. В качестве эталона выбрали ВРА в воде $\gamma = 0.001$ [26].

Квантово-химические расчеты, сравнение с экспериментом

Спектрально-люминесцентные характеристики молекул — это отражение особенностей строения их электронной оболочки, определяемой химическим строением соединения. Главной задачей исследований спектрально-люминесцентных свойств молекул является установление связи этих свойств с химической и электронной структурой объектов исследования. В настоящем исследовании применен полуэмпирический метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) и основанный на нем пакет квантово-химических программ, созданный в отделе фотоники Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете. Используемый нами пакет программ вместе с оригинальной параметризацией [27] ориентирован на исследование фотоники органических многоатомных молекул. Данный пакет программ рассчитывает энергию молекулярных орбиталей (МО), энергию и интенсивность электронных переходов. Анализ коэффициентов разложения МО по атомным орбиталам позволяет определить орбитальную

природу и локализацию электронных переходов, т.е. интерпретировать спектры поглощения органических молекул. Комплекс программ рассчитывает распределение электронной плотности на атомах и химических связях исследуемой молекулы, ее дипольные моменты в основном и возбужденных состояниях.

Главным отличием описанного комплекса программ на основе метода ЧПДП от аналогичных является возможность расчета констант скоростей излучательных (k_r) и безызлучательных (константы внутренней k_{ic} и синглет-триплетной k_{ST} конверсий) процессов в многоатомных молекулах. Константы скоростей безызлучательных процессов рассчитывались по методологии [28], носят оценочный характер и позволяют установить не только тенденцию изменения квантового выхода флуоресценции $\gamma = k_r / (k_r + k_{ic} + k_{ST})$ в рядах сходно построенных молекул, но и установить причину отсутствия процесса флуоресценции. Данный комплекс программ рассчитывает спектры синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний как нейтральных, так и заряженных форм молекул.

Правильность расчета спектров поглощения оценивается путем сравнения с экспериментальными спектрами растворов по положению максимумов полос спектра поглощения и значению молярного коэффициента экстинкции в максимуме этих полос, а правильность распределения электронного заряда — из сравнения с дипольным моментом молекулы в основном состоянии, если есть экспериментальные данные. При этом расчетный спектр изолированной молекулы сравнивается со спектром в неполярном растворителе. Корректность выводов относительно спектров флуоресценции контролируется по экспериментально измеренным положениям полос и квантовому выходу процесса. При расчете геометрии исследованных структур использованы усредненные значения длин химических связей и валентных углов согласно [29]. Для расчета заряженных форм и комплексов в использованный пакет включена программа расчета молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [30,31], позволяющая определить наиболее электроно-акцепторный центр молекулы и наиболее вероятное место присоединения протона. В случае молекулы ВРА такими центрами являются атомы кислорода гидроксильных групп. Результаты расчета МЭСП использованы при моделировании как комплекса ВРА + 2H₂O, так и двухзарядного катиона ВРА + 2H⁺H₂O (рис. 1, b). Катион ВРА моделировался комплексом с водородной связью между молекулой ВРА и протоном, сольватированным молекулой воды.

Анионная форма ВРА образуется при отрыве одного или двух протонов от гидроксильных групп. В результате образуется одно- или двухзарядный ион. Мы рассмотрели однозарядный ион (рис. 1, c), посчитав образование именно его более вероятным, как требующим меньше энергии на разрыв одной из связей O–H. Лучшее согласие рассчитанного спектра поглощения однозарядного иона с экспериментальным спектром подтвердило наше

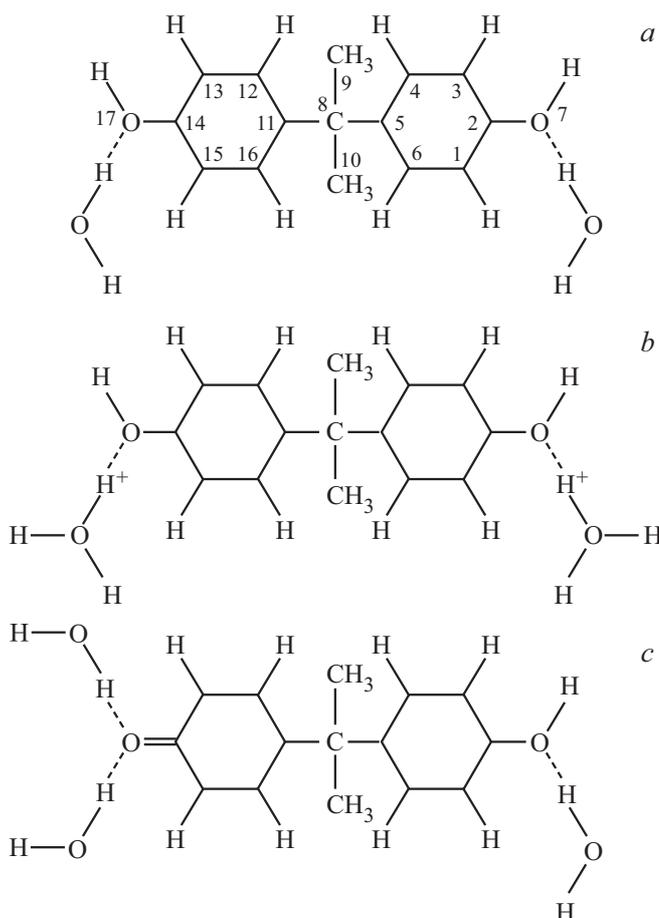


Рис. 1. Структурные формулы нейтрального комплекса ВРА с водой состава 1 : 2 (а), катиона ВРА ($q = +2e$) (b) и аниона ($q = -1e$) + 2H₂O (с).

предположение. Расчет структуры иона показал, что около 80% отрицательного заряда аниона сосредоточено на атоме кислорода гидроксильной группы с оторванным протоном (O₇ или O₁₇, рис. 1). Оставшиеся после разрыва связи O–H две неподеленные пары электронов атома кислорода образуют два минимума МЭСП, что дает возможность присоединения к атому кислорода двух нейтральных молекул воды (рис. 1, с).

Для корректного расчета спектра флуоресценции мы учитывали изменение длин химических связей молекулы во флуоресцентном состоянии по отношению к основному, определяемое из изменения электронной плотности (заселенности) химической связи по Малликену [32] согласно зависимости:

$$\Delta R^*(AB) = k\Delta P^*(AB),$$

где $\Delta P^*(AB)$ — изменение заселенности связи АВ при переходе во флуоресцентное состояние; значение коэффициента $k = 0.46$ получено из изменения длины связи C–C бензола при переходе $S_0 \rightarrow S_1$ [33].

Подход к исследованию фоторазрыва химической связи в электронно-возбужденном состоянии, предложен-

ный нами ранее [34,35], состоит в следующем. Разрыв химической связи происходит в состояниях типов $\pi\sigma^*$, $\sigma\pi^*$, $\sigma\sigma^*$, поскольку только в состояниях такого типа возможно разрушение связей $\sigma-\sigma$, составляющих структурный остов молекулы. О возможности разрыва связи в каком-либо электронном состоянии указанного выше типа свидетельствует снижение прочности исследуемой связи.

Потенциальная кривая основного состояния молекулы моделировалась потенциалом Морзе [36]:

$$E(R) = D(e^{-2\alpha} - 2e^{-\alpha}),$$

где $\alpha = \nu R_0 \sqrt{M/2D}$. Энергию диссоциации связи (D), равновесную длину исследуемой связи (R_0), частоту колебаний осциллятора (ω), приведенную массу осциллятора (M) берут из эксперимента. Длину исследуемой на разрыв связи варьируют и на каждом шаге рассчитывают энергию возбужденного состояния, локализованного на исследуемой связи, а затем строят потенциальную кривую исследуемого возбужденного состояния. По виду потенциальной кривой судят о разрыве связи или, напротив, о ее устойчивости.

Результаты и обсуждение

Электронные спектры поглощения заряженных форм ВРА

Влияние различных растворителей (воды, метанола, диэтилового эфира, *n*-гексана, циклогексана, а также смесей) и энергии возбуждения на квантовый выход флуоресценции соединений (фенол, анизол, *n*-крезол, *n*-метиланизол, 3, 5-диметилфенол и 2, 4, 6-триметилфенол) было исследовано авторами работ [37,38]. Было установлено заметное снижение квантового выхода флуоресценции соединений в аполлярных растворителях и в воде. Авторы предположили одной из причин для объяснения этого поведения участие ОН-групп. Образование водородных связей между молекулами указанных соединений и воды приводит к возрастанию безызлучательных переходов. Изучению протон-акцепторного равновесия гидроксисоединений посвящены работы [39–42]. Авторы отмечают, что фотовозбуждение молекул приводит к существенным изменениям их электронной структуры и реакционной способности, связанным с присоединением или отщеплением протона. Было показано, что при нейтральных значениях рН гидроксисоединения в воде существуют в ионных формах в основном и возбужденном состояниях. В данном исследовании мы решили, что ВРА в воде тоже может существовать в ионных формах.

На рис. 2 приведены спектры поглощения, на рис. 3 — спектры флуоресценции ВРА и его заряженных форм в воде — катиона и аниона в области от 200 нм. Спектр поглощения ВРА в воде моделировался в расчетах комплексом с водородной связью состава 1 : 2 с расстоянием

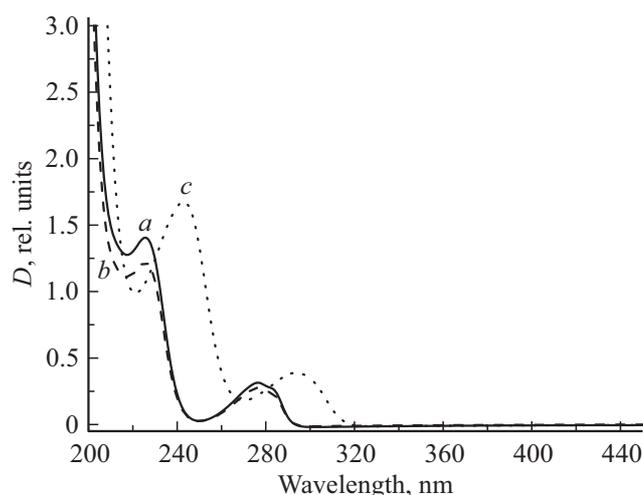


Рис. 2. Спектры поглощения ВРА в водном растворе: при pH 5.6 (a), pH 1 (b), pH 10.11 (c).

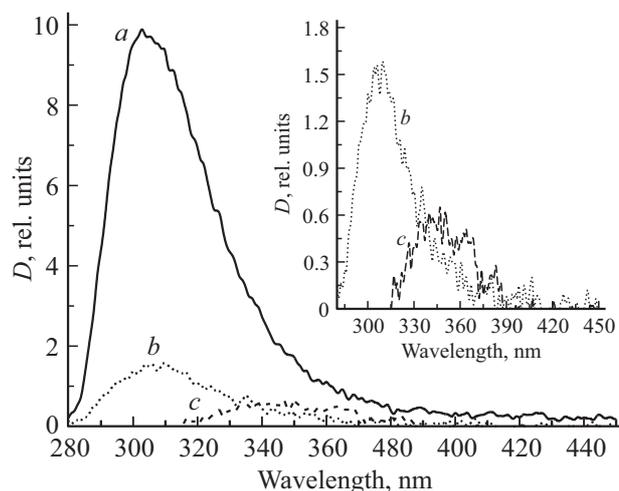


Рис. 3. Спектры флуоресценции ВРА в водном растворе: при pH 5.6 (a), pH 1 (b), pH 10.11 (c).

между атомами кислорода молекул ВРА и воды равным 2.7 \AA — среднему значению этого параметра в комплексах с водородной связью типа $-\text{HO} \dots \text{H}-\text{OH}$ [43].

Из вида спектра ВРА в воде при pH 5.6 (рис. 2, кривая a) следует, что он содержит две полосы поглощения. Обработка спектра поглощения с помощью метода второй производной дает два электронных перехода 36200 и 35090 cm^{-1} для длинноволновой полосы и один — для полосы в области 43700 cm^{-1} . Сопоставление спектров поглощения в гексане и воде, выполненное нами ранее [44], показало, что образование комплекса с водородной связью в водном растворе ВРА ($\text{BPA} + 2\text{H}_2\text{O}$) практически не меняет положения длинноволновой полосы и ее интенсивность, но сдвигает в сторону низких энергий полосу с максимумом на 43700 cm^{-1} . Кроме того, отмечалось, что в состав длинноволновой полосы входит электронный переход

$S_0 \rightarrow S_3 (\pi\sigma^*)$, σ^* -орбиталь которого локализована на связи $\text{C}_5-\text{C}_8-\text{C}_{11}$ (рис 1). Ранее было показано [45], что именно этот электронный переход отвечает за разрыв одной из связей ВРА (C_5-C_8 или C_8-C_{11}).

Сравнение спектров поглощения комплекса ВРА + $2\text{H}_2\text{O}$ и катиона ВРА + $2\text{H}^+\text{H}_2\text{O}$ ($q = +2e$) обнаруживает их практически полную идентичность: две полосы поглощения в области 36200 и 43700 cm^{-1} (рис. 2). Анализ результатов расчетов показал существенную разницу только в заселенностях (прочностях) одинарных связей ВРА. Так, образование катиона, несущего заряд $+2e$, в состоянии $S_6 (\pi\sigma_{5-8-11})$ упрочняет связи C_5-C_8 и C_8-C_{11} и ослабляет связи C_8-C_9 и C_8-C_{10} . Однако менее прочными в состоянии $S_3 (\pi\sigma^*)$ остаются связи C_5-C_8 и C_8-C_{11} . Заселенность этих связей в катионе ВРА + $2\text{H}^+\text{H}_2\text{O}$ в основном и первом синглетном возбужденном состоянии незначительно отличается от заселенности тех же связей в комплексе с водой (табл. 1).

Что касается прочности связи $\text{O}-\text{H}$, в катионе она увеличивается по сравнению с комплексом ВРА + $2\text{H}_2\text{O}$ и практически неизменна во всех состояниях, приведенных в табл. 1. Этот факт служит косвенным подтверждением неучастия этой группы в формировании полос спектра поглощения катиона ВРА в спектральной области $> 200 \text{ nm}$.

Значительно большие отличия относительно спектра комплекса ВРА + $2\text{H}_2\text{O}$ имеют место в спектре поглощения аниона ВРА (табл. 2). Известно, что изолированная молекула ВРА является неплоской [44,45], неплоскими будут и ее комплекс с водой, и ее заряженные формы (рис. 1, a). Остов молекулы ВРА — это два одинаковых фрагмента фенола, соединенные группой $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, плоскости бензольных колец которых расположены под углом друг другу. При этом средний фрагмент молекулы $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ препятствует возникновению π -сопряжения между фенильными кольцами, что приводит к существованию двух изолированных π -систем в молекуле ВРА. Неплоское строение ВРА приводит также к сильному „смешиванию“ атомных волновых функций π - и σ -типов. Поэтому отнесение электронного состояния к определенному орбитальному типу ($\pi\pi^*$, $\pi\sigma^*$ или $\sigma\sigma^*$) будет условным в зависимости от вклада соответствующих МО в конфигурациях, образующих то или иное электронное состояние.

Орбитальное смешивание $\pi\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ -состояний проявляется в орбитальной природе возбужденных состояний однозарядного аниона ВРА + $2\text{H}_2\text{O}$. В отличие от двух предыдущих структур, состояние S_1 которых относится к состоянию $\pi\pi^*$ -типа, орбитальная природа состояния S_1 аниона ВРА является „смешанной“ (табл. 2). При этом более 50% принадлежит конфигурации $\pi\sigma^*$ -типа, атомная орбиталь σ^* которого локализована на связях C_5-C_8 и C_8-C_{11} .

Спектр поглощения аниона батохромно сдвигается (рис. 2, кривая c) относительно спектров ВРА в воде при pH 5.6 и 1 (табл. 2). Спектр поглощения аниона

Таблица 1. Заселенности (P_{AB}) одинарных связей в комплексе с водой и в заряженных формах бисфенола А

Состояние	P_{AB} связей C–C, e				P_{AB} связей O–H, e	
	P_{5-8}	P_{8-11}	P_{8-9}	P_{8-10}	P_{2-7}	P_{14-17}
Комплекс ВРА + 2H ₂ O						
S_0	0.781	0.796	0.685	0.683	0.578	0.583
$S_1(\pi\pi^*)$	0.754	0.792	0.677	0.675	0.578	0.588
$S_3(\pi\sigma_{5-8-11}^*)$	0.232	0.242	0.389	0.409	0.578	0.583
Катион ВРА + 2H ⁺ H ₂ O ($q = +2e$)						
S_0	0.795	0.786	0.684	0.684	0.655	0.656
$S_1(\pi\pi^*)$	0.772	0.774	0.679	0.675	0.660	0.669
$S_3(\pi\sigma_{5-8-11}^*)$	0.292	0.298	0.440	0.489	0.665	0.663
Анион ВРА + 2H ₂ O ($q = -1e$)						
S_0	0.794	0.790	0.695	0.683	0.674	0.745
$S_1(\pi\pi^* + \pi\sigma_{5-8-11}^*)$	0.233	0.504	0.425	0.446	0.661	0.655
$S_2(\pi\pi^*)$	0.771	0.785	0.676	0.660	0.670	0.685

ВРА в области > 280 nm перекрывается со спектром солнечного излучения (> 300 nm). Возможно, это приведет к увеличению поглощения солнечной радиации анионом ВРА и к большей вероятности разрыва одной из одиночных связей C–C (C₅–C₈ или C₈–C₁₁), т.е. той связи, от которой оторван протон при образовании однозарядного аниона. Что касается прочности разрываемой связи в анионе, то согласно расчетам она мало меняется по сравнению с комплексом ВРА + 2H₂O в основном и $\pi\pi^*$ -состояниях, но менее прочна по сравнению с катионом ВРА + 2H⁺H₂O в $\pi\sigma_{5-8}^*$ -состоянии. Прочность связей C–C(CH₃) также снижается (табл. 2), но остается заметно прочнее связей C₅–C₈ и C₈–C₁₁ в состоянии $\pi\sigma^*$, локализованном на этих связях.

Согласно экспериментальным данным длинноволновая полоса поглощения катиона ВРА + 2H⁺H₂O смещена в длинноволновую область всего на ~ 100 cm⁻¹ (рис. 2). Учитывая, что прочность разрываемой связи C₅–C₈ в катионе выше, чем в анионе (табл. 2), не стоит ожидать увеличения эффективности разрыва связи C₅–C₈ в катионной форме ВРА. Сопоставление результатов расчетов с экспериментом (табл. 2) для регистрируемых полос поглощения заряженных форм ВРА демонстрирует удовлетворительное соответствие расчета эксперименту. Согласно расчетам длинноволновая полоса поглощения на 36200 nm во всех структурах образована несколькими электронными переходами, главным образом, $\pi\pi^*$ -типа, которые формируют интенсивность полосы. Аналогично формируется и полоса 43700 nm (табл. 2). Анализ орбитальной природы электронных переходов в области 200–600 nm показал, что электронные переходы, образующие поглощение этих двух полос в спектре поглощения, локализованы на фенильных кольцах. Гидроксильные и CH₃-группы центрального фрагмента молекулы не участвуют в обра-

зовании электронных переходов в области полос 36200 и 43700 cm⁻¹.

Спектры флуоресценции заряженных форм ВРА

ВРА слабо флуоресцирует как в гексане, так и в воде. Поскольку спектры поглощения ВРА и солнечного излучения мало перекрываются, возбуждение флуоресценции водного раствора ВРА производилось на краю длинноволновой полосы поглощения молекулы. Максимум полосы флуоресценции изолированной молекулы (раствор в гексане) в эксперименте лежит на ~ 300 nm (33300 cm⁻¹) [34,36]. Максимум полосы флуоресценции водного раствора ВРА (комплекс ВРА + 2H₂O) расположен на ~ 306 nm (32300 cm⁻¹). В табл. 3 приведены рассчитанные характеристики флуоресценции для растворов в воде ВРА и его заряженных форм в сравнении с экспериментом. Из таблицы следует, что результаты расчета для заряженных форм ВРА и эксперимент совпадают удовлетворительно по положению полос флуоресценции, хуже — по квантовому выходу флуоресценции. Последнее может быть связано с неучетом некоторых каналов распада флуоресцентного состояния молекул. Согласно расчетам главной причиной низкого квантового выхода флуоресценции комплекса ВРА + 2H₂O (табл. 3) является эффективный процесс синглет-триплетной конверсии в канале $S_1(\pi\pi^*) \sim T_n(\pi\sigma^*)$.

Из данных табл. 3 следует, что во всех рассмотренных структурах эффективности безызлучательных каналов распада флуоресцентного состояния близки, а эффективности радиационного канала различаются значительно. Анионная форма согласно расчету имеет самый низкий квантовый выход флуоресценции (табл. 3). Причина

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические характеристики спектров поглощения комплекса с водой и заряженных форм ВРА в воде

Расчет				Эксперимент		
Состояние	$E_i, \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_i, \text{ nm}$	f	$E_i^{\text{max}}, \text{ cm}^{-1}$	$\lambda, \text{ nm}$	$\varepsilon, \text{ l/mol} \cdot \text{ cm}$
Комплекс ВРА + 2H ₂ O (нейтральная форма)						
$S_1(\pi\pi^*)$	34040	294	0.054	35090	285	2000
$S_2(\pi\pi^*)$	34990	286	0.048			
$S_3(\pi\sigma_{5-8-11}^*)$	36890	271	0.012			
$S_4(\pi\pi^*)$	38090	262	0.244	43700	229	15000
$S_9(\pi\pi^*)$	44700	224	0.071			
$S_{11}(\pi\pi^*)$	45340	220	0.509			
$S_{12}(\pi\pi^*)$	45805	218	0.552			
Катион ВРА (ВРА + 2H ⁺ H ₂ O, $q = +2e$)						
$S_1(\pi\pi^*)$	34640	289	0.040	35200	284	2000
$S_2(\pi\pi^*)$	35720	280	0.048			
$S_3(\pi\sigma_{5-8-11}^*)$	38510	242	0.035			
$S_4(\pi\pi^*)$	39680	252	0.256	43700	229	11000
$S_5(\pi\pi^* + \pi\sigma^*)$	44660	224	0.140			
$S_6(\pi\pi^*)$	45540	220	0.854			
Анион ВРА + 2H ₂ O($q = -1e$)						
$S_1(\pi\pi^* + \pi\sigma_{5-8}^*)$	33200	301	0.020	33100	302	4000
$S_2(\pi\pi^*)$	33530	298	0.106			
$S_3(\pi\pi^*)$	35460	282	0.065	34300	292	5000
$S_6(\pi\pi^* + \pi\sigma_{5-8}^*)$	39250	255	0.211			
$S_8(\pi\pi^*)$	41190	243	0.086			
$S_{13}(\pi\pi^*)$	43680	244	0.244	40500	247	20000

Примечание. E_i — энергия чисто электронного перехода, f — сила осциллятора этого перехода, λ — длина волны чисто электронного перехода, ε — молярный коэффициент экстинкции полосы поглощения.

этого состоит в изменении орбитальной природы флуоресцентного состояния анионной формы по сравнению с другими исследованными структурами. Дело в том, что орбитальная природа состояния S_1 аниона является смешанной и состоит из конфигураций $\pi\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ -типов, причем вклад конфигурации $\pi\sigma^*$ -типа превышает вклад конфигурации $\pi\pi^*$ -типа. Малая сила осциллятора перехода $S_0 \rightarrow S_1$ (табл. 2) приводит к малой константе скорости радиационного распада, что наряду с высокой константой скорости синглет-триплетной конверсии и дает квантовый выход аниона, равный $\sim 10^{-5}$.

Фотолиз заряженных форм ВРА

В квантово-химических расчетах электронная плотность распределяется между атомами молекулы и свя-

зями между ними. Значение электронной плотности на связи, заселенность связи, свидетельствуют о прочности химической связи. Увеличение заселенности связи говорит о ее упрочнении (увеличении энергии связи), а уменьшение, напротив, о ее ослаблении (уменьшении ее энергии). Из сравнения заселенности связей между однотипными атомами, например, атомами углерода, следует, что менее прочными являются одинарные С–С-связи. Из данных табл. 1 следует, что в основном состоянии наиболее слабыми в молекуле ВРА являются связи С–(СН₃) и О–Н, но в состояниях $\pi\sigma^*$ -типа более слабыми оказываются связи С₅–С₈ и С₈–С₁₁. Тем более, что, как отмечалось выше, связи С–(СН₃) и О–Н не принимают участия в образовании электронно-возбужденных состояний, формирующих поглощение в области спектра $> 200 \text{ nm}$. Из табл. 1 следует также,

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментальные характеристики флуоресценции ВРА, его комплекса с водой и его заряженных форм

Расчет					Эксперимент	
$E_{fl}, \text{cm}^{-1} (\text{nm})$	k_r, s^{-1}	k_{ic}, s^{-1}	k_{ST}, s^{-1}	γ	$E_{fl}, \text{cm}^{-1} (\text{nm})$	γ
ВРА						
$S_1(\pi\pi^*) 33020 (303)$	$6 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{10}$	0.002	33300 (300)	0.001 [26]
Комплекс ВРА с водой (ВРА + 2H ₂ O)						
$S_1(\pi\pi^*) 32520 (308)$	$4 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{10}$	0.001	32700 (306)	0.0005
Катион ВРА (ВРА + 2H ⁺ H ₂ O), ($q = +2e$)						
$S_1(\pi\pi^*) 34540 (290)$	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{10}$	0.001	32300 (310)	0.0001
Анион ВРА + 2H ₂ O ($q = -1e$)						
$S_1(\pi\sigma^*) 26660 (275)$	$3 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{10}$	$\sim 10^{-5}$	28800 (350)	0.00006

что одиночные связи в этой молекуле при возбуждении меняются по-разному в зависимости от орбитальной природы возбужденного состояния. Наибольшее уменьшение прочности связей характерно для связей C₅–C₈ и C₈–C₁₁ в состояниях, локализованных на этих связях. В положительно заряженной форме ВРА связи C₅–C₈ и C₈–C₁₁ несколько упрочняются, а в анионе заселенности связей в ОН-группе, от которой оторван протон, (C₅–C₈ или C₈–C₁₁), не изменяются по сравнению с заселенностями этих связей в аналогичном возбужденном состоянии комплекса ВРА + 2H₂O. В табл. 1 приведены заселенности связей только в синглетных состояниях. Подобная тенденция сохраняется и для триплетных состояний аналогичной орбитальной природы и локализации.

При построении потенциальной кривой Морзе для связи C₅–C₈ (или C₈–C₁₁) использованы следующие экспериментальные значения: равновесная длина связи $R_0 = 1.5 \text{ \AA}$ [44], энергия диссоциации одинарной связи C–C $D = 346 \text{ kJ/mol}$ [46], $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$ [47]. Рассчитанные потенциальные кривые синглетных возбужденных состояний различных форм молекулы ВРА приведены на рис. 4, где в качестве координаты реакции взята длина связи C₈–C₁₁ (или C₅–C₈), которая изменялась от 1.5 до 3.0 Å.

Более ранние исследования фотолиза многоатомных органических молекул показали, что в различных соединениях в состояниях $\pi\pi^*$ -типа молекула является устойчивой [34,35]. Это же имеет место и в случае изолированной молекулы ВРА, ее комплекса ВРА + 2H₂O [44] и заряженных форм ВРА. Характер потенциальных кривых состояний $\pi\pi^*$ -типа комплекса и заряженных форм ВРА аналогичен характеру кривых этого типа в ранее изученных молекулах [34,35], поэтому во избежание перегруженности рисунка потенциальные кривые $\pi\pi^*$ -типа исследуемых структур не приведены. Потенциальные

кривые состояний $\pi\sigma^*$ -типа, локализованные на одной из разрываемых связей (C₅–C₈ или C₈–C₁₁) ВРА имеют значительный потенциальный барьер для фотолиза. Тем не менее авторами [48] экспериментально методом жидкостной хроматографии в деионизованной воде обнаружен продукт деградации ВРА при облучении солнечным светом, образование которого возможно только при разрыве одной из связей (C₅–C₈ или C₈–C₁₁) ВРА.

Потенциальные кривые фотодиссоциативных состояний заряженных форм имеют следующие потенциальные барьеры: $\sim 12100 \text{ cm}^{-1}$ для катиона ВРА + 2H⁺H₂O, что выше на $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, чем для комплекса ВРА + 2H₂O; $\sim 9700 \text{ cm}^{-1}$ для аниона, что ниже на $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ потенциального барьера для фотолиза комплекса ВРА + 2H₂O. Форма потенциальной кривой состояния $S_1(\pi\pi^* + \pi\sigma_{5-8}^*)$ аниона отличается от аналогичных кривых катиона ВРА + 2H⁺H₂O и комплекса ВРА + 2H₂O отсутствием спада потенциальной кривой фотодиссоциативного состояния при росте длины разрываемой связи. Но такие факты, как а) значительное увеличение перекрытия спектров поглощения аниона ВРА и солнечного излучения, увеличивающее количество поглощенной энергии, б) снижение прочности разрываемой связи в фотодиссоциативном состоянии, в) снижение потенциального барьера фотодиссоциативного состояния в сравнении с потенциальным барьером комплекса ВРА + 2H₂O (рис. 4) позволяют предположить, что вероятность фоторазрыва связи C₈–C₁₁ (или C₅–C₈) в ионных формах ВРА укладывается в следующий ряд: анион – изолированная молекула > комплекс ВРА + 2H₂O > катион ВРА + 2H⁺H₂O. Заметим, что авторы [49] показали, что озонирование раствора ВРА облегчает процесс его фотолиза при подщелачивании раствора до pH 10.8, т.е. при образовании аниона ВРА.

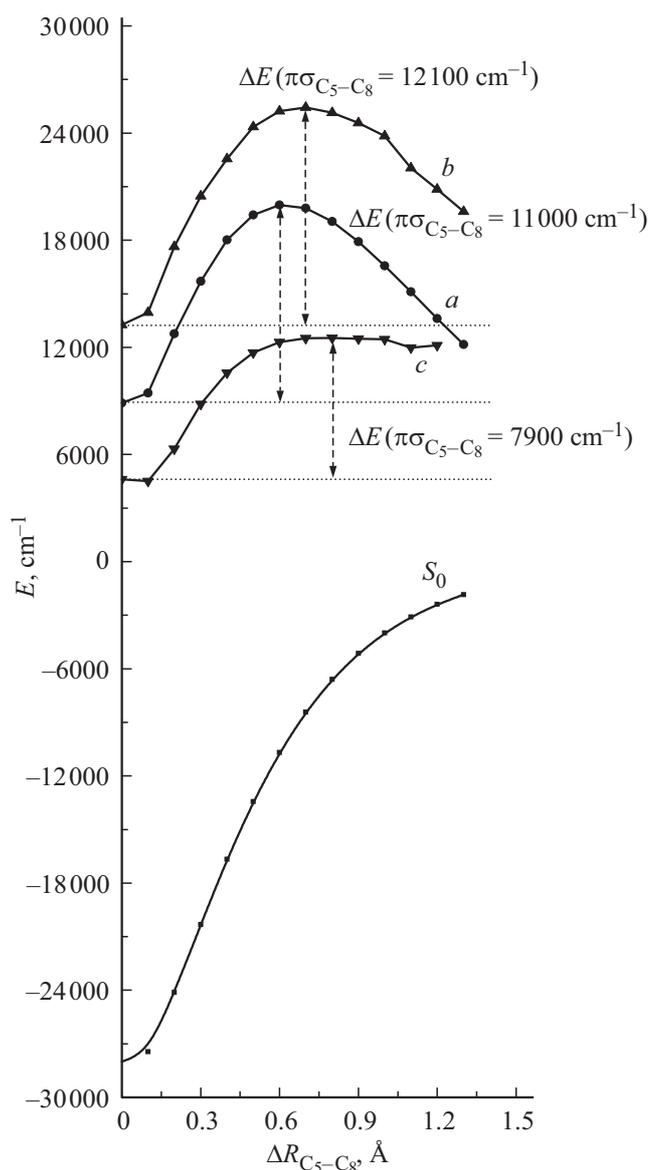


Рис. 4. Потенциальные кривые основного и возбужденных фотодиссоциативных состояний комплекса ВРА + 2Н₂О (а), катиона (b) и аниона ВРА + 2Н₂О (с). ΔE — потенциальный барьер фотолиза.

Выводы

Экспериментально установлено, что спектры поглощения заряженных форм по сравнению с нейтральной формой не содержат новых полос поглощения в области 200–600 нм. Спектры поглощения ионных форм ВРА сдвигаются в длинноволновую область по отношению к нейтральной: незначительно в случае катиона и заметно больше для аниона при росте интенсивности полос поглощения.

Низкий квантовый выход флуоресценции ВРА и его ионных форм в воде обусловлен значительным преобладанием канала синглет-триплетной конверсии над

каналом радиационного распада флуоресцентного состояния. Неплоское строение ВРА и его заряженных форм, приводящее к смешиванию орбиталей $\pi\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ - типа, характерное для флуоресцентного состояния аниона, приводит к заметному снижению эффективности радиационного распада анионной формы и вместе с синглет-триплетной конверсией — к самому низкому квантовому выходу флуоресценции среди рассмотренных структур.

Квантово-химические расчеты показали, что эффективность фотолиза катиона ВРА под действием солнечной радиации ниже, чем в случае комплекса ВРА + 2Н₂О, как следствие увеличения потенциального барьера. Эффективность фотолиза аниона следует ожидать выше, чем катиона и комплекса с водой, в силу снижения потенциального барьера, а также увеличения перекрытия спектров поглощения аниона и солнечного излучения.

Финансирование работы

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания № 0721-2020-0033 на 2020-2024 гг.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Factor A., Chu M.L. // Polymer Degradation and Stability. 1980. V. 2. N 3. P. 203-223. doi 10.1016/0141-3910(80)90029-4
- [2] Lu C., Li J., Yang Y., Lin J.-M. // Talanta. 2010. V. 82. N 4. P. 1576-1580. doi 10.1016/j.talanta.2010.07.052
- [3] Nakagawa Y., Tayama S. // Archives of Toxicology. 2000. V. 74. P. 99-105. doi 10.1007/s002040050659
- [4] Pryde C.A., Hellman M.Y. // J. Appl. Polymer. 1980. V. 25. N 11. P. 2573-2587. doi 10.1002/app.1980.070251114
- [5] Zhou D., Wu F., Deng N., Xiang W. // Water Research. 2004. V. 38. N 19. P. 4107-4116. doi 10.1016/j.watres.2004.07.021
- [6] Chin Yu-P., Miller P.L., Zeng L., Cawley K., Weavers L.K. // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. N 22. P. 5888-5894. doi 10.1021/es0496569
- [7] López-Cervantes J., Paseiro-Losada P. // Food Additives and Contaminants. 2010. V. 20. N 6. P. 596-606. doi 10.1080/0265203031000109495
- [8] Rosenfeldt E.J., Linden K.G. // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. N 20. P. 5476-5483. doi 10.1021/es035413p
- [9] Wang B., Wu F., Li P., Deng N. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2007. V. 92. P. 3-9. doi 10.1007/s11144-007-5045-0
- [10] Felis E., Ledakowicz S., Miller J.S. // Water Environment Research. 2011. V. 83. N 12. P. 2154-2158. doi 10.2175/106143011X12989211841214
- [11] Torres R. A., Pétrier C., Combet E., Moulet F., Pulgarin C. // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. N 1. P. 297-302. doi 10.1021/es061440c

- [12] Guo Z., Dong Q., He D., Zhang C. // Chem. Engineering J. 2012. V. 183. P. 10–14. doi 10.1016/j.cej.2011.12.006
- [13] Gondek E., Danel A., Kwiecień B., Nizioł J., Kityk A.V. // Materials Chem. and Phys. 2010. V. 119. N 1–2. P. 140–144. doi 10.1016/j.matchemphys.2009.08.048
- [14] Ullah R., Ahmad I., Zheng Y. // J. Molecular Structure. 2016. V. 1108. P. 649–653. doi 10.1016/j.molstruc.2016.07.031
- [15] Canada. 2008. Environment Canada, Health Canada. Screening Assessment for the Challenge Phenol, 4,4' (1-methylethylidene)bis- (Bisphenol A). CAS 80-05-7. October 2008.
- [16] Chen P.J., Linden K.G., Hinton D.E., Kashiwada S., Rosenfeldt E.J., Kullman S.W. // Chemosphere. 2006. V. 65. P. 1094–1102. doi 10.1016/j.chemosphere.2006.04.048
- [17] Brugnera M.F., Rajeshwar K., Cardoso J.C., Boldrin Zanoni M.V. // Chemosphere. 2010. V. 78. P. 569–575. doi 10.1016/j.chemosphere.2009.10.058
- [18] Yoon S.-H., Jeong S., Lee S.J. // Environ. Technol. 2012. V. 33. P. 123–128. doi 10.1080/09593330.2011.579181
- [19] Bocharnikova E.N., Tchaikovskaya O.N., Chaidonova V.S., Gomez M., Murcia M., Gomez J.L. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 696. P. 012006. doi 10.1088/1757-899X/696/1/012006
- [20] Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. // A national reconnaissance: Environmental Science & Technology. 2002. V. 36. N 6. P. 1202–1211. doi 10.1021/es011055j
- [21] Khrapkovskii G.M., Sharipov D.D., Shamov A.G., Egorov D.L., Chachkov D.V., Nguyen Van B., Tsyshesky R.V. // Computational and Theoretical Chemistry. 2013. V. 1017. P. 7–13. doi 10.1016/j.comptc.2013.04.013
- [22] Roothaan C.C.J. // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. P. 69–89. doi 10.1103/RevModPhys.23.69
- [23] Chapter 22. The reactivity of organic molecules // Studies in Organic Chemistry. 1996. V. 51. P. 38–56. doi 10.1016/S0165-3253(96)80008-3
- [24] Воропай Е.С., Самцов М.П., Радько А.Е., Каплевский К.Н., Першукевич П.П., Бельков М.В., Ермалицкий Ф.А. // Лазерная и оптико-электронная техника: сб. науч. ст. Минск: Акад. упр. при Президенте РБ. 2006. № 10. С. 200–206.
- [25] Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
- [26] Соколов Э.М., Шейнкман Л.Э., Дергунов Д.В. // Вода: химия и экология. 2012. № 4. С. 26–32. doi 10.18412/1816-0395-2012-4-36-39
- [27] Артюхов В.Я., Галеева А.И. // Изв. вузов. Физика. 1986. Т. 29. № 11. С. 96–100; Artyukhov V.Ya., Galeeva A.I. // Soviet Phys. J. 1986. V. 29. P. 949–952. doi 10.1007/BF00898453
- [28] Майер Г.В., Плотников В.Г., Артюхов В.Я. // Изв. вузов. Физика 2016. Т. 59. № 4. С. 42–53; Mayer G.V., Plotnikov V.G., Artyukhov V.Ya. // Russian Phys. J. 2016. V. 59. P. 513–524. doi 10.1007/s11182-016-0801-0
- [29] Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества (данные структурных исследований 1929–1970 г.г.). М.: Наука, 1980. 647 с.
- [30] Scroco E., Tomasi J. // Adv. Quantum Chem. 1978. V. 11. P. 115–193. doi 10.1016/S0065-3276(08)60236-1
- [31] Artyukhov V.Ya. // J. Structural. Chem. 1978. V. 19. N 3. P. 364–368. doi 10.1007/BF00753260
- [32] Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. N 10. P. 1833–1840. doi 10.1063/1.1740588
- [33] Герцберг Г. Электронная структура и строение многоатомных соединений. М.: Мир, 1969. 772 с.
- [34] Борисевич Н.А., Гореленко А.Я., Лысак Н.С., Мельничук С.В., Тихомиров С.А., Толкачев В.А., Толсторужев Г.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 3. С. 113–115.
- [35] Базыль О.К., Артюхов В.Я., Майер Г.В., Соколова И.В. // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 1. С. 35–41.
- [36] Wang H., Zhao Y.H., Zhu Y.J., Shtn J.Y. // Vacuum. 2016. V. 128. P. 198–204. doi 10.1016/j.vacuum.2016.03.015
- [37] Köhler G., Getoff N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976. V. 72. N 1. P. 2101–2107. doi 10.1039/F19767202101
- [38] Köhler G., Getoff N. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. N 4. P. 525–528. doi 10.1016/0009-2614(74)80406-9
- [39] Морозова Ю.П., Чайковская О.Н., Васильева Н.Ю. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 272–276.
- [40] Чайковская О.Н., Соколова Т.В., Соколова И.В. // Журн. прикл. спектр. 2005. Т. 72. № 2. С. 165–170; Chaikovskaya O.N., Sokolova I.V., Sokolova T.V. // J. Appl. Spectrosc. 2005. V. 72. N 2. P. 172–178. doi 10.1007/s10812-005-0050-4
- [41] Базыль О.К., Артюхов В.Я., Чайковская О.Н., Майер Г.В. // Опт. и спектр. 2004. Т. 97. № 4. С. 589–596; Bazyl O.K., Artyukhov V.Ya., Chaikovskaya O.N., Maier G.V. // Opt. Spectrosc. 2004. V. 97. N 4. P. 552–559. doi 10.1134/1.1813696
- [42] Чайковская О.Н., Соколова Т.В., Базыль О.К., Соколова И.В. // Изв. вузов. Физика. 2005. Т. 5. С. 71–76.
- [43] Справочник химика. Т. 1. Основные свойства неорганических и органических соединений. М. Л.: Химия, 1964. С. 377.
- [44] Базыль О.К., Боcharникова Е.Н., Чайковская О.Н. // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 8. С. 102–109. doi 10.17223/00213411/63/8/102
- [45] Bocharnikova E.N., Tchaikovskaya O.N., Bazyl O.K., Artyukhov V.Ya., Mayer G.V. // Advances in Quantum Chem. 2020. V. 81. P. 191–217. doi 10.1016/bs.aiq.2019.12.001
- [46] Эггинс Б.К. Химическая структура и реакционная способность твердых веществ. М.: Мир, 1976. 200 с.
- [47] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1957. 506 с.
- [48] Mezcia M., Ferrer J., Hernando M.D., Fernandez-Alba A.R. // Food Additives and Contaminants. 2006. V. 23. N 11. P. 1242–1251. doi 10.1080/02652030600889541
- [49] Gultekin I., Mavrov V., Ince N.H. // J. Adv. Oxid. Technol. 2009. V. 12. N 2. P. 242–248. doi 10.1515/jaots-2009-0215